Über die Aufbau- und Abwandlungsfähigkeit des Methylheptenons.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der hohen philosophischen Fakultät der Georg-August-Universität zu Göttingen : : : Vorgelegt von

Heinrich Gröppel
aus Ummeln b. Bielefeld.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Göttingen 1915.
Druck der Dieterich'schen Univ.-Buchdruckerei von W. Fr. Kaestner.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät.

Tag der mündlichen Prüfung: 2. August 1914.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach.

Meinem Vater

in Dankbarkeit gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. O. Wallach im Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen vom W.-S. 1913 bis W.-S. 1914 ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach, für die mir stets zuteil gewordene liebenswürdige Unterstützung und für das mir in so reichem Maße bewiesene Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch möchte ich hier nicht verfehlen, Herrn Professor Dr. W. Borsche für das meiner Arbeit dauernd entgegengebrachte wohlwollende Interesse bestens zu danken.

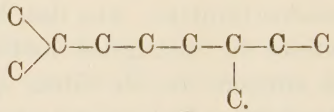
Theoretischer Teil.

Von den einfach ungesättigten Fettketonen mit längerer Kette hat gegenwärtig das Methylheptenon wohl die weitaus größte Bedeutung. Diese verdankt es weniger seinem natürlichen Vorkommen, als seinen engsten Beziehungen sowohl zu den olefinischen als auch zu den cyklischen Terpenen bezw. Kampfern und seiner eigentümlichen chemischen Struktur. Aus dem Methylheptenon sind durch Synthese die wichtigsten Kettenterpene- und Kampfer — ich erinnere nur an Citral, Citronellol, Geraniol — und durch Ringschluß dieser letzteren viele Ringterpene- und Kampfer gewonnen worden, die ihres Wohlgeruches halber in der Parfümerietechnik eine große Rolle spielen. Anderseits ist das Methylheptenon wegen seiner ungesättigten Natur, seiner Ketogruppe und seiner eigenartigen Anordnung der Kohlenstoffatome der verschiedensten Umwandlungen fähig. Der schönste Beweis hierfür ist die Überführung des Methylheptenons in das Isomethylheptenon durch Wallach, worauf weiter unten noch eingegangen werden soll. Neues Material über die *Aufbau- und Abwandlungsfähigkeit des Methylheptenons* liegt in dieser Arbeit vor.

Ich muß an dieser Stelle erwähnen, daß ich vielfach an die Arbeiten von P. Schulze[1]) angeknüpft habe, die von mir nach mancher Richtung hin vervollständigt, ergänzt und richtig gestellt worden sind.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich nun damit, vom Methylheptenon ausgehend, durch Synthese zu neuen olefinischen Terpenen und Kampfern zu gelangen. Dabei wurde zunächst angestrebt, ein *Keton mit 10 Kohlenstoffatomen* zu gewinnen. Sodann sind einige vom Isomethylheptenon ableitbare Alkohole und Kohlenwasserstoffe dargestellt worden, die besonders in Beziehung auf ihre *Geruchseigenschaften* mit den entsprechenden Derivaten des normalen Methylheptenons verglichen wurden. Bemerkenswerte Unterschiede traten dabei zu Tage.

Ich versuchte also zuerst ein Keton mit 10 Kohlenstoffatomen aufzubauen mit dem folgenden terpenartigen Kohlenstoffskelett



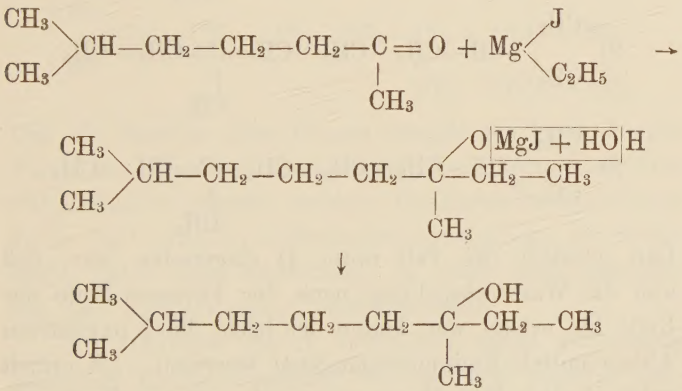
Ketone von diesem Typus sind bisher noch nicht synthetisiert worden. Sie haben jedoch ein großes Interesse, da man von ihnen mit aller Bestimmtheit voraussagen kann, daß sie, wie die verwandten Alkohole und Aldehyde, — Geraniol, Linalool, Citronellol, Citral, Citronellal — einen sehr angenehmen Geruch besitzen werden. Leider führte der eingeschlagene Weg nicht zum Ziel, da sich Schwierigkeiten einstellten, die zu überwinden nicht gelang. Dennoch haben diese Versuche beachtenswerte Resultate gezeitigt.

1) Ing.-Diss. Göttingen **1914**.

Das Methylheptenon wurde nach der schönen Methode von Skita mit Palladiumwasserstoff reduziert.

Wallach[1]) hat diese Reaktion schon früher studiert und später noch mehrfach von seinen Schülern wiederholen lassen. Die Reduktion ist auch Darzens[2]) mit Nickel als Katalysator nach der Sabatierschen Methode gelungen. Jedoch ist das erstere Verfahren dem zweiten vorzuziehen, da es sich eben viel einfacher gestaltet.

Das gesättigte Keton wurde nun mit Jodmagnesiumäthyl in Reaktion gebracht, wodurch ein tertiärer Alkohol mit 10 Kohlenstoffatomen das *2,6-Dimethyloctan-6-ol*, das Tetrahydrolinalool, entstand.



Dieser Alkohol ist ein farbloses linaloolartig riechendes Öl; er wurde schon von Enklaar[3]) dadurch erhalten, daß er Linalool mittels Nickel und Wasserstoff nach Sabatier reduzierte. Gleichzeitig mit mir haben Ph.

---

1) A. **381**, S. 86 (1911). Fry, Inaug.-Diss. Göttingen **1913**.

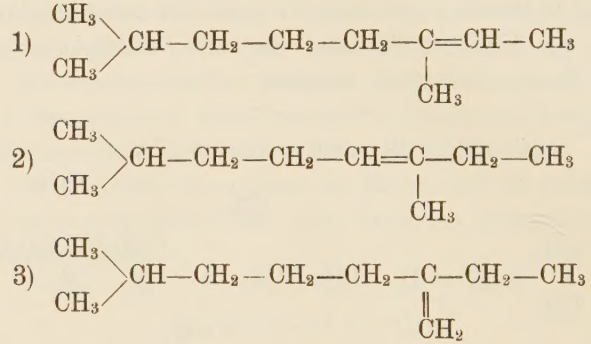
2) Compt. rend. **140**, S. 152. C. **1905**, I, S. 589.

3) Rec. trav. Chim. Pays-Bas **27**, S. 411 (1908). C. **1908**, II, S. 1926.

Barbier und R. Loquin[1]) den Alkohol auf dieselbe Weise wie ich bekommen.

Dem Tetrahydrolinalool wurde nun durch geschmolzenes Zinkchlorid Wasser entzogen. Dadurch entstand als eine farblose, leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit der Kohlenwasserstoff *2-6-Dimethylocten-6-7.*

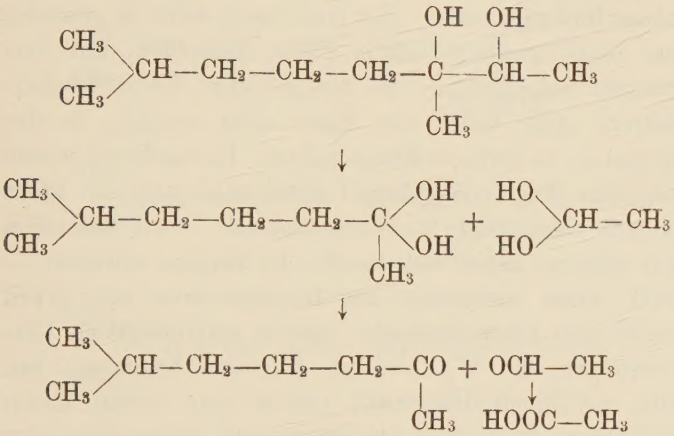
Bei dieser Wasserabspaltung waren drei durch folgende Formeln zum Ausdruck gebrachte Möglichkeiten in Erwägung zu ziehen:



Daß wirklich der Fall unter 1) eingetreten war, daß also die Wasserabspaltung nach der kürzeren Seite der Kette hin erfolgt war, konnte ich leicht durch oxydativen Abbau mittels Kaliumpermanganat beweisen. Ich erhielt dabei nämlich *Methylheptanon* zurück, welches durch sein gut kristallisierendes Semikarbazon ohne weiteres charakterisiert werden konnte. Da nun eine Wanderung der doppelten Bindung bei dieser Art der Oxydation ausgeschlossen ist, so sind die Formeln 1) und 2) hinfällig. Denn aus Verbindungen dieser Formeln hätte unmöglich Methylheptanon entstehen können. Demzufolge kommt nur die Konstitution 1) für den Kohlenwasserstoff in

1) Compt. rend. **158**, S. 1554 (1914). C. **1914**, II, S. 229.

Betracht. Danach muß bei der Oxydation die Kette zwischen den Kohlenstoffatomen 6 und 7 folgendermaßen gesprengt worden sein:



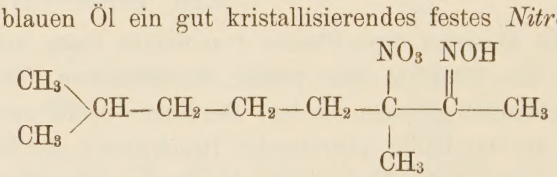
Daß die Reaktion diese Phasen durchlaufen hatte, konnte durch die Isolation des primär entstandenen Glykols wahrscheinlich gemacht werden. Der Nachweis des zweiten durch die Oxydation auftretenden Bruchstücks, der Essigsäure, hatte keine Bedeutung, da diese auch sekundär aus dem Methylheptanon entstehen kann.

Ph. Barbier und H. Loquin[1]) haben gleichzeitig denselben Kohlenwasserstoff, den sie sich dadurch darstellten, daß sie dem Tetrahydrolinalool Wasser mittels Brenztrauben- oder wasserfreier Ameisensäure entzogen, oxydiert. Sie kommen zu genau demselben Ergebnis, nur mit dem Unterschiede, daß sie das primär entstehende Glykol nicht gefaßt haben, sondern nur den Nachweis für die entstandene Essigsäure erbringen.

Nachdem auf diese Weise die Konstitution des

1) C. **1914**, II, S. 229.

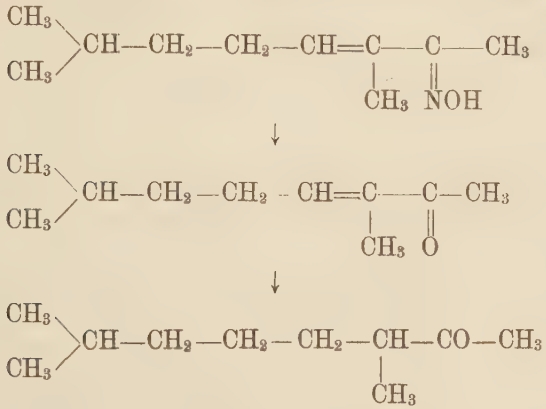
Kohlenwasserstoffs festgelegt war, konnte man sich über die nachfolgenden Reaktionen, die zur Gewinnung des 10-kohlenstoffatomigen Ketons angestellt wurden, ein klares Bild verschaffen. Am einfachsten wäre es gewesen, das oben erwähnte Glykol durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in das gesuchte Keton überzuführen. Aber leider war dieses nicht möglich, da das Glykol in zu geringer Menge auftrat. Infolgedessen wurde folgender Weg eingeschlagen: Bekanntlich addieren leicht einfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe — als besonders gut geeignet haben sich hierfür die Terpene erwiesen — N_2O_4 unter Aufhebung der Doppelbindung und geben hierbei gut kristallisierende, äußerst reaktionsfähige Verbindungen, die Wallach als Nitrosate bezeichnet hat. Das 2-6-Dimethyl-octen-6-7 lieferte nun neben einem grünblauen Öl ein gut kristallisierendes festes *Nitrosat.*



Beide, sowohl das grünblaue Öl, als auch der feste Körper, waren zur weiteren Umsetzung gleich gut befähigt. Vielleicht ist also das Öl die monomolekulare, das feste Produkt die dimolekulare Form derselben Verbindung. Jedoch ist zu bemerken, daß sich das feste Nitrosat durch Umkristallisieren aus Azeton gut reinigen läßt, während dieses beim Öl nicht der Fall ist. Außerdem zersetzt sich das letztere viel leichter als der feste Körper.

Um nun zu dem 10-kohlenstoffatomigen Keton zu gelangen, lag der Gedanke nahe, aus dem Nitrosat Salpetersäure abzuspalten und das dadurch entstandene ungesättigte Oxim mittels verdünnter Schwefelsäure in das

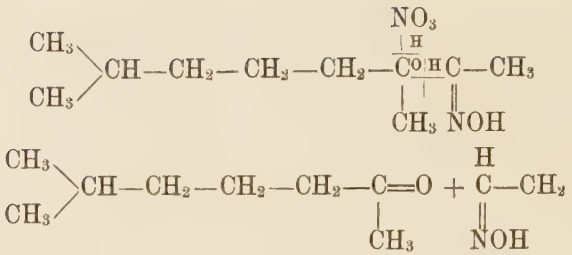
gesuchte Keton überzuführen, welches dann nach Paal oder Skita reduziert werden sollte. Den erwarteten Reaktionsverlauf geben folgende Formelbilder wieder:



Dieses Verfahren, das Wallach häufig mit so großem Erfolge in der Terpenchemie ausgeführt hat, brachte leider in diesem Falle nicht das erhoffte Ergebnis.

Die Abspaltung der Salpetersäure aus dem Nitrosat wurde sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung durchgeführt.

a) Zuerst wurde sie in Eisessig mit geschmolzenem Natriumazetat vorgenommen. Es entstand dabei ein gelbbraunes Öl, das im Vakuum destilliert, keinen einheitlichen Siedepunkt zeigte. Es wurden dabei zwei Fraktionen gewonnen, die getrennt untersucht wurden. Die erste Fraktion, eine leicht bewegliche, hellgelbe Flüssigkeit von angenehmem Geruch, lieferte leicht ein Semikarbazon, das sich vollkommen identisch mit dem Methylheptanon-semikarbazon erwies. Danach mußte unbedingt bei der Abspaltung der Salpetersäure ein Teil des Nitrosats durch Hydrolyse gespalten worden sein:



In Methylheptanon und Azetaldoxim.

Die zweite Fraktion war ein schmutzig gelbes, dickes Öl von ranzigem Geruch. In der Annahme, daß es das ungesättigte Oxim enthielte, wurde ein Teil desselben mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Dadurch hatte sich der Geruch vollkommen geändert, aber ein Keton war wohl kaum entstanden, denn Semikarbazonbildung trat nicht ein. Da nun häufig ungesättigte Ketone nur schwer Semikarbazone liefern, wurde der erhaltene Körper nach Skita reduziert. Aber auch bei dem gesättigten Öl war keine Semikarbazonbildung festzustellen. Daraus mußte der Schluß gezogen werden, daß kein Keton entstanden war.

Ein anderer Teil der zweiten Fraktion wurde nun gleich der Reduktion nach Skita unterworfen. Das ungesättigte Oxim absorbierte zwar Wasserstoff, aber es entstanden dabei keine einheitlichen Produkte, sodaß auch dieser Weg nicht zum Ziele führen konnte.

b) Um die oben erwähnte Spaltung des Nitrosats zu verhüten, wurde nunmehr die Abspaltung der Salpetersäure in alkalischer Lösung mit Natriummethylat in Methylalkohol durchgeführt[1]). Dabei bildete sich ein

1) Auch bei der Zerlegung des Nitrosats mit Pyridin in Acetonlösung gelang es nicht, einheitliche Produkte zu erhalten.

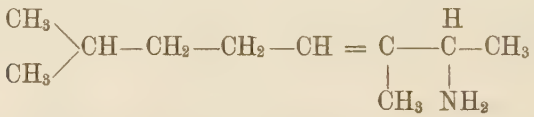
tiefbraunes Öl, das wiederum bei der Destillation unter vermindertem Druck keinen einheitlichen Siedepunkt zeigte. Es wurden auch hier verschiedene Fraktionen aufgefangen, die jede für sich untersucht wurde. Die erste Fraktion lieferte ein Semikarbazon und zwar dasjenige des Methylheptanons. Auch in diesem Falle war wieder die bekannte Sprengung des Nitrosats eingetreten, allerdings in weit geringerem Maße als bei der Abspaltung unter a). Verwunderlich war diese Tatsache nicht, da ja ein analoges Beispiel vorliegt, die Citralspaltung nach Verly[1]) in Methylheptenon und Azetaldehyd. Warum diese Reaktionen so leicht statthaben, ist noch nicht erwiesen. Vielleicht dürfte dafür die Länge der Kette bestimmend sein.

Proben der zweiten Fraktion wurden genau so bearbeitet wie unter a) angegeben. Aber auch hier konnte kaum ein Keton entstanden sein, da wieder keine Semikarbazonbildung zu beobachten war. Es war immerhin möglich, daß durch die Behandlung des Oxims mit Schwefelsäure wohl primär das Keton entstand, aber gleich wieder intramolekular Wasser abspaltete und dabei in einen Ringkohlenwasserstoff überging. Dieses wurde nicht weiter untersucht, da es nur lediglich darauf ankam, ein Keton mit 10 Kohlenstoffatomen zu synthetisieren.

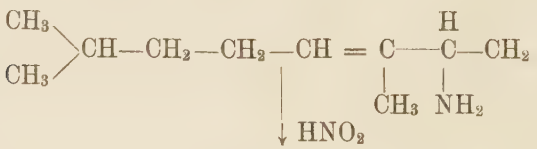
Nachdem so alle Versuche gescheitert waren, konnten Zweifel darüber entstehen, ob bei der Salpetersäureabspaltung des Nitrosats überhaupt ein Oxim entstanden war. Um diese Frage zu entscheiden, wurde die zweite Fraktion unter b) mit Natrium in Methylalkohol reduziert. Es resultierte tatsächlich eine Base. Sie stellte ein farb-

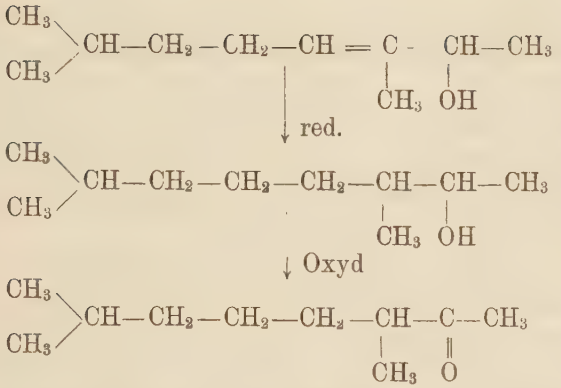
1) Bull. Soc. Chim. **17**, S. 175 (1897).

loses, übelriechendes Öl dar vom Siedepunkt 190—92°, das sich gegen verdünnte Permanganatlösung ungesättigt verhielt. Demnach mußte unbedingt Oxim vorgelegen haben. Die neue Base hatte leider keine Neigung, kristallisierende Derivate zu liefern. Das war vielleicht darauf zurückzuführen, daß ein Gemisch von gesättigter und ungesättigter Base vorlag. Das Oxim hat jedenfalls eine konjugierte Doppelbindung; und da Körper mit letzterer Anordnung der Doppelbindung, bei der Hydrierung leicht ganz reduziert werden, so war es auch hier möglich, daß ein Teil vollkommen, ein anderer Teil nur an der Oximgruppe hydriert war. Die Base konnte infolgedessen nicht näher charakterisiert werden. Letzteres wäre für die weiteren Versuche von großer Bedeutung gewesen, da man auf diese Weise leicht hätte feststellen können, ob wirklich die folgende 10-kohlenstoffatomige Base entstanden war.



Aus ihrem ungesättigten Charakter und ihrem hohen Siedepunkt durfte wohl geschlossen werden, daß sie wirklich vorlag. Damit war die letzte Möglichkeit gegeben, zu dem gesuchten Keton zu gelangen, und zwar auf Grund der Reaktionsfolge:





Leider hat sich auch dieser Weg nicht verwirklichen lassen. Beim Diazotieren entstand ein angenehm riechendes Öl, das nach mehrmaligem Destillieren im Vakuum neben Kohlenwasserstoff als Vorlauf eine konstant siedende Fraktion von gelblicher Farbe lieferte. Ich nahm nun an, daß dieses Öl der oben formulierte Alkohol von der Summenformel $C_{10}H_{20}O$ sei; aber die Analysen zeigten, daß dieses nicht der Fall war. Sie stimmten vielmehr auf $C_8H_{18}O$. Danach muß auch hier wieder durch Hydrolyse die Kette zwischen den Kohlenstoffatomen 6 und 7 gesprengt worden und gleichzeitig eine Wanderung der Hydroxylgruppe eingetreten sein. Wie leicht Hydroxylwanderungen an dieser Art von Körpern stattfinden, zeigt der Übergang von Geraniol in Linalool. Wäre nur hier das OH an das Kohlenstoffatom 7 getreten, so hätte nach der Erlenmeyerschen Regel das Methylheptanon entstehen müssen. Das war aber nicht der Fall. Denn der entstandene Körper verhielt sich gegen Permanganat ungesättigt und lieferte kein Semikarbazon. Die Entscheidung über die Stellung der Hydroxylgruppe konnte nur dadurch herbeigeführt werden,

daß man den nach Skita reduzierten Alkohol oxydierte. Hierbei wurde der Alkohol überhaupt nicht angegriffen. infolgedessen mußte er tertiärer Natur sein. Andernfalls hätten bei der Oxydation Aldehyd resp. Säure oder Keton entstehen müssen. Da aber letzteres nicht beobachtet wurde, so muß die OH-Gruppe unbedingt an das Kohlenstoffatom 3 gewandert sein.

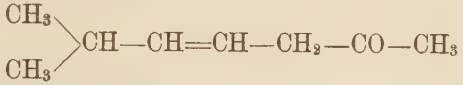
Damit brach ich die Versuche zum Auffinden eines 10-kohlenstoffatomigen Ketons ab und nahm nunmehr ähnliche Reaktionen am Isomethylheptenon vor.

Ich fand dadurch neue 9- und 10-kohlenstoffatomige Alkohole und Kohlenwasserstoffe, von denen ich angenommen hatte, daß sie wie die entsprechenden γ-Methylheptenonderivate im Geruch der Citral- und Citronellolbezw. der Geraniol- und Linaloolreihe ähneln würden. Jedoch war das Gegenteil der Fall. Diese Tatsache ist um so lehrreicher als die Ausgangsketone das Isomethylheptenon und das γ-Methylheptenon hinsichtlich ihres Geruchs kaum zu unterscheiden sind. Beide riechen wie Amylacetat. Ihre entsprechenden Derivate dagegen haben einen total verschiedenen Geruch.

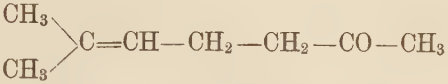
Das Isomethylheptenon, das von O. Wallach und H. Meyer[1]) durch eine Reihe eigenartiger Reaktionen aus dem γ-Methylheptenon aufgefunden worden ist, hat Wallach im Laufe der Zeit nach den verschiedensten Richtungen hin untersuchen lassen, um es näher zu charakterisieren, um sein Verhalten und die gegenseitigen Beziehungen zu den anderen Methylheptenonen zu ermitteln, und vor allem, um seine Konstitution festzu-

1) A. **309**, S. 26 (1899). A. **319**, S. 112 (1901). Inaug.-Diss. Göttingen **1900**.

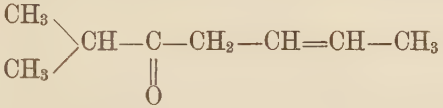
legen. H. Meyer nahm auf Grund seiner Untersuchungen für das Keton die Formel



an. Danach würde sich diese Verbindung von dem γ-Methylenheptenon



nur durch die Stellung der Äthylenbindung unterscheiden. Spätere Arbeiten von Wallach und E. Mittelstenscheid[1]) führten aber zu der Annahme, daß auch die Stellung der Karbonylgruppe eine ganz andere sein müsse. Sie wiesen daher dem Keton folgende Konfiguration zu:



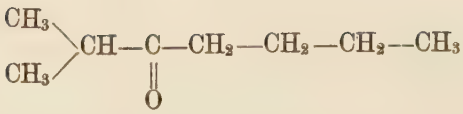
also die eines Isopropylbutylenketons. Neuere Arbeiten P. Frys[2]) haben ergeben, daß diese Formel die größte Berechtigung hat, denn alle bisher bekannten Reaktionen der Verbindung lassen sich mit ihrer Hilfe zwanglos erklären. Auch die neu dargestellten Stoffe stehen vollkommen im Einklang mit der oben angegebenen Konfiguration, so daß daraus auch umgekehrt auf die Richtigkeit der Formel geschlossen werden kann.

Das Isomethylheptenon, das nach Wallachs und Mittelstenscheids Angaben dargestellt wurde, geht leicht nach der Hydrierungsmethode von Skita in das Isomethylenheptanon über:

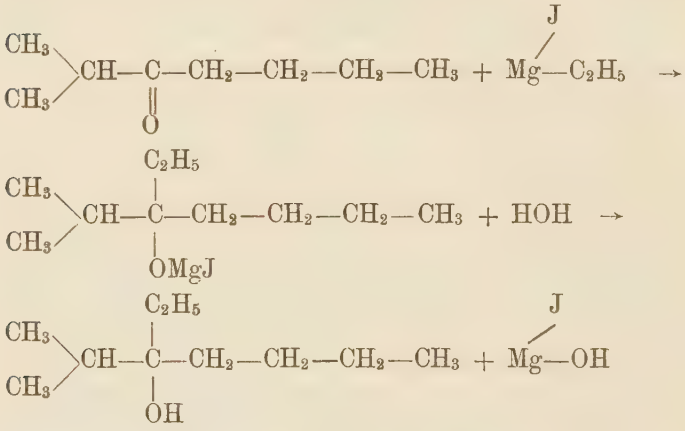
---

1) Inaug.-Diss. Göttingen **1901**.

2) Inaug.-Diss. Göttingen **1913**.



Wie vorauszusehen war, mußte man durch Behandeln dieses Ketons mit Grignard-Reagenz zu neuen tertiären Alkoholen gelangen. Hier wurde die Umsetzung mit Jodäthyl durchgeführt, da auf diese Weise ein tertiärer Alkohol mit 10 Kohlenstoffatomen erhalten wurde, der als *isomeres Tetrahydrolinalool* interessierte. Die Reaktion durchläuft dabei folgende Phasen:

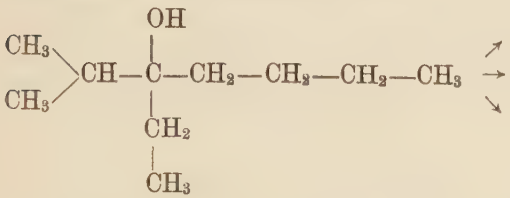


Daraus ergibt sich die Konfiguration des Alkohols von selbst, als die eines Isopropylbutyläthylkarbinols.

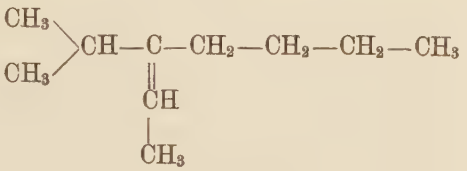
Sein Geruch ist *unangenehm* und vollständig verschieden von dem analogen Methylheptanonderivat. Der linanoolartige Geruch, der dem letzteren anhaftet, ist hier vollkommen verschwunden.

Dieser neue tertiäre Alkohol $C_{10}H_{22}O$ ließ sich nun leicht durch das wasserabspaltende Agenz Chlorzink in ein Olefin $C_{10}H_{20}$ überführen. Schon bei der Darstellung

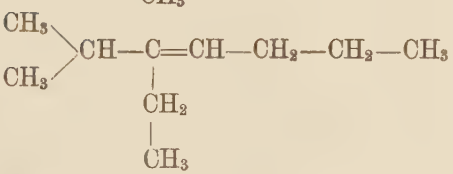
des Alkohols hatte sich Kohlenwasserstoff gebildet auf Grund der wasserentziehenden Wirkung des überschüssigen Grignard-Reagens. Bei der Reaktion waren je nach der Richtung des Wasseraustritts drei strukturisomere Kohlenwasserstoffe theoretisch denkbar:



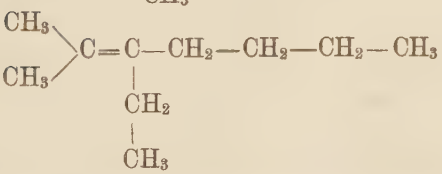
1.



2.



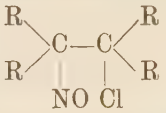
3.



Die Formeln 1 und 2 hatten wenig für sich, denn es war zu erwarten, daß nicht ein sekundäres H-Atom der Äthyl- oder Butylgruppe zur Wasserbildung herangezogen wurde, sondern, daß das beweglichste H-Atom, also das tertiäre der Isopropylgruppe, mit dem Hydroxyl in Form von Wasser austreten würde. Diese Prognose erwies

sich als vollkommen richtig. Es resultierte vornehmlich der Kohlenwasserstoff der Formel 3 [1]).

Als entscheidender Beweis für diesen Bau des Moleküls kann die Addition an Nitrosylchlorid gelten, die nach A. von Baeyer [2]) ein ausgezeichnetes Mittel ist, um di-tertiäre Doppelbindungen zu erkennen. Wallach [3]), der das Verhalten der Nitrosochloride überhaupt am häufigsten studiert hat, charakterisiert die Körper von dem Typus



durch ihren kampferähnlichen Geruch, ihre blaue Farbe, ihre Wasserdampfflüchtigkeit und ihre Unfähigkeit, Umsetzungsreaktionen einzugehen. Ich erhielt in dem vorliegenden Falle als Additionsprodukt von NOCl zu dem neuen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ ein tiefblaues Öl, das das Verhalten und die Eigenschaften, durch die Wallach die Nitrosochloride von obigem Typus charakterisiert. Danach muß zweifellos das neue Nitrosochlorid dem obigen Typus entsprechen, und das ihm zugrundeliegende Olefin eine di-tertiäre Verknüpfung zweier Kohlenstoffatome enthalten. Es kommt infolgedessen für ihn nur die Formel 3 in Frage.

Daraufhin lag der Gedanke nahe, das Isomethylhyptenon direkt zu grignardieren; und zwar konnte man erwarten, daß die Umsetzung des Ketons einmal mit Jodmethyl und dann mit Jodäthyl zu den tertiären Alkoholen $C_9H_{18}O$ bezw. $C_{10}H_{20}O$ führen würde, aus denen

1) Natürlich ist nicht ausgeschlossen, daß auch Anteile der Isomeren beigemengt sind.

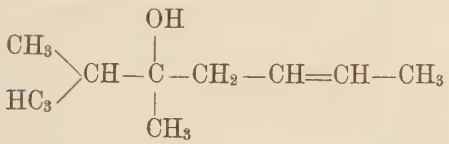
2) B. **27**, S. 442 (1894).

3) Terpene und Kampfer **II**, S. 74. A. **360**, S. 38 (1908).

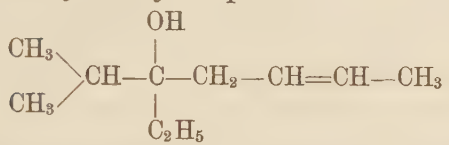
sich durch Wasserabspaltung neue Geraniolene C_9H_{16} bezw. Homogeraniolene gewinnen lassen würden. Möglicherweise konnte man auch noch von diesen Kohlenwasserstoffen erwarten, daß sie sich zu zyklischen Verbindungen isomerisieren lassen würden.

Durch Behandeln des Isomethylheptenons mit Grignard-Reagens entstanden die folgenden Alkohole:

I. *Dimethyl-2-3-Hepten-5-ol-3*



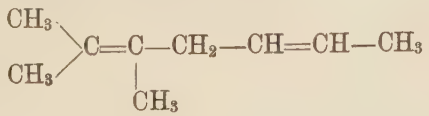
II. *Methyl-2-Äthyl-3-hepten-5-ol-3*



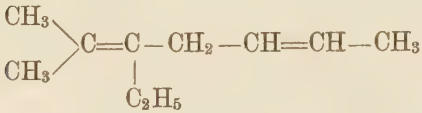
Die Konstitution dieser Alkohole geht unzweideutig aus ihrer Bildung hervor, wenn wir die weiter oben diskutierte Formel des Isomethylheptenons als erwiesen betrachten.

Diese tertiären Alkohole ließen sich nun leicht durch Wasserabspaltung mittels Zinkchlorid in isomeres Geraniolen bezw. Homogeraniolen überführen. Es waren dabei wieder je drei Möglichkeiten theoretisch zu erwägen, von denen aber auch hier je zwei ausgeschaltet werden konnten. Es blieben:

I. *Dimethyl-2-3-Heptadiën-2,5-*



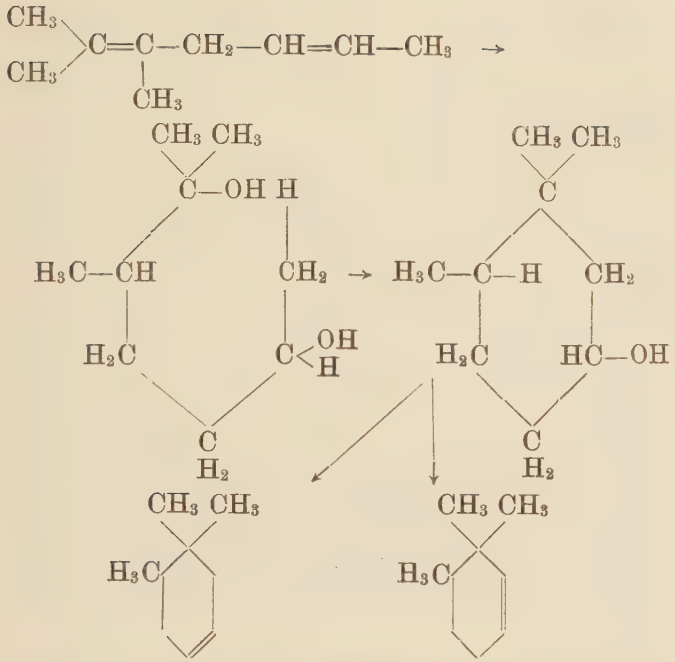
II. *Methyl-2-Äthyl-3-heptadiën-2,5-*



Wie von vornherein zu erwarten war, hatten sich auch hier in der Hauptmenge die Kohlenwasserstoffe mit den bekannt auffallenden Eigenschaften von den Konfigurationen I und II gebildet, denn bei der Anlagerung von Nitrosylchlorid wurden bei beiden Verbindungen Nitrosochloride isoliert, die flüssig waren und das weiter oben beschriebene charakteristische Verhalten zeigten. Danach müssen auch hier wie bei dem gesättigten Alkohol $C_{10}H_{22}O$ jeweils die beweglichen tertiären H-Atome der Isopropylgruppen mit dem Hydroxyl in Form von Wasser ausgetreten und bei beiden Kohlenwasserstoffen eine ditertiäre Doppelbindung entstanden sein.

Nun wurde auch versucht, dieses neue isomere Geraniolen bezw. Homogeraniolen zu invertieren. Eine kleine Probe beider wurde nach der von Wallach[1]) angegebenen Methode mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt. Dabei war, was das Isogeraniolen betrifft, ein Produkt entstanden, das einen *schärferen, kampferähnlichen* Geruch besaß. Wichtig war, daß aus dem neuen Kohlenwasserstoff nun durch Anlagerung von N_2O_4 ein neues *festes Nitrosat* vom Schmp. 122,5° sich bildete. Das Nitrosat des normalen Cyklogeraniolens schmilzt dagegen bei 103—04°. Nach der Theorie von Tiemann[2]) könnte man sich die Isomerisation folgendermaßen erklären:

1) A. **324**, S. 99 (1902). 2) B. **31**, S. 882 (1898).



Dabei ist allerdings zu bedenken, daß sich die isomerisierende Wirkung der Mineralsäure auch nach anderer Richtung geltend machen kann. Bei dem Isohomogeraniolen zeitigte der Versuch leider kein eindeutiges Ergebnis.

Der Geruch dieser neuen Stoffe ist wieder gänzlich *verschieden* von den analogen Derivaten des γ-Methylheptenons. Während die Alkohole, die sich vom letzteren ableiten, linaloolartig riechen, besitzen die neuen isomeren Alkohole einen *unangenehmen, äußerst penetranten* Geruch. Noch bedeutender ist der Unterschied im Vergleich zu den isomeren Verbindungen, dem Hydrogeraniol und Citronellol, die bekanntlich rosenartig riechen.

Mit den Kohlenwasserstoffen verhält es sich ganz ähnlich. Die vom γ-Methylheptenon abgeleiteten haben den typischen Geraniolengeruch; die neuen Körper riechen dagegen *terpentinartig.*

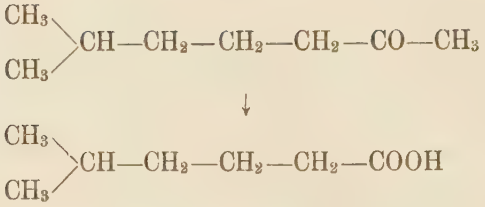
Die Ausgangsketone besitzen denselben Geruch. Ihre Derivate, Alkohole und Kohlenwasserstoffe riechen total verschieden. Diese Tatsache ist sehr interessant. Die Geruchsunterschiede müssen zweifellos mit den verschiedenen Konstitutionen der Stoffe zusammenhängen. Während bei den Verbindungen, die sich vom normalen Methylenheptenon ableiten, die Substitution am Ende der Kette ansetzt, ist sie bei den Derivaten des Isomethylheptenons in die Mitte, in die Nähe der Isopropylgruppe, gerückt. Nur durch diese Verschiebung der Seitenkette kann die große Verschiedenheit des Geruchs bedingt sein. Man sieht also, daß die verschiedene Stellung des Sauerstoffs in den Ketonen sich in dieser Richtung recht bemerklich macht.

Nachdem in dem ersten Teile der Arbeit eine Reihe von kohlenstoffreicheren, besonders wegen ihrer Geruchseigenschaften interessierenden Abkömmlingen des Methylheptenons besprochen worden ist, sollen nunmehr *kohlenstoffärmere* bezw. *gleichviel Kohlenstoffatome* enthaltende Derivate des Methylheptanons abgehandelt werden. Die Versuche stellte ich nach zwei verschiedenen Richtungen hin an, und zwar ließ ich Brom in Kalilauge gelöst auf das Keton einwirken und dann nacheinander Brom und Alkali. Obwohl diese beiden Operationen gleichartig scheinen, so haben sie dennoch *gänzlich verschiedene Resultate* ergeben.

Zunächst wurde also die Einwirkung von Kaliumhypobromit auf Methylheptanon untersucht. Ähnliche Studien sind bereits von Wallach[1]) am γ-Brommethylheptenon und von Tiemann und Semmler[2]) direkt am Methylheptenon gemacht worden. Der erstere isolierte kohlenstoffärmere Produkte, eine einfach und dreifach gebromte Heptylsäure; danach muß zweifellos die Acetylgruppe — $COCH_3$ — des ungesättigten, bromierten Ketons nach der bekannten Regel in die Säuregruppe — COOH abgewandelt worden sein. Dagegen erhielten die letzteren Forscher im Falle des Methylheptenons eine Verbindung von der Summenformel $C_8H_{13}Br_3O_2$. Daraus geht mit aller Deutlichkeit hervor, daß hier von einem Abbau der Acetylgruppe keine Rede sein kann, denn der entstandene Körper weist genau dieselbe Anzahl Kohlenstoffatome auf, wie das Ausgangsketon. Wie verhielt sich demgegenüber nun das Methylheptanon bei der Einwirkung von Hypobromit? Bei Zugrundelegung der allgemein angenommenen Methylheptenonformel von Tiemann und Semmler konnte man von dem gesättigten Keton eine Abwandlung zu einer 7-kohlenstoffatomigen Säure erwarten. Allerdings stand dem die oben beschriebene Arbeit von Tiemann entgegen. Der Versuch hat nun ergeben, daß der Abbau in normaler Weise stattfand. Ich erhielt neben geringen Mengen Tetrabromkohlenstoff, Bromoform und eine *Heptylsäure,* die Isoamylessigsäure. Die Reaktion verlief entgegen anderen Angaben[3]) äußerst glatt.

---

1) A. **319**, S. 89 (1901).
2) B. **26**, S. 2723 (1893).
3) Schulze, Inaug.-Diss. Göttingen **1914**.



Der Beweis dafür, daß diese Säure tatsächlich entstanden war, konnte leicht erbracht werden, da sie bereits von mehreren Forschern[1]) auf die verschiedensten Arten dargestellt worden ist. Besonders interessierte hier die neuste Arbeit von H. Fournier, der die Säure durch Oxydation des zugehörigen, auf synthetischem Wege gewonnenen Alkohols hergestellt hat. Er charakterisierte die Verbindung näher durch das gut kristallisierende Amid (Schmp. 103°) und Anilid (Schmp. 175°). Ich stellte nun dieselben Derivate dar und konnte die Angaben Fourniers nur bestätigen. Ein Vergleich der von den Chemikern gefundenen physikalischen Konstanten der Isoamylessigsäure lieferte einen weiteren Beweis.

	Sdp.	Dichte	nD	M
Paal & Hoffmann	208—210° unkorrig.	d_{19}=0,912243		
J. U. Nef	212° unkorrig.	$d_{24,2}$ = 0,912		
Giacomo Ciamician & P. Silber	215—216°			
H. Fournier	212—214°			
Neu gefunden	215—217°	d_{19} = 0,9155	nd_{19} = 1,4209	M = 36,00 ber. M=36,03

1) Frankland und Duppa A. **138**, S. 338 (1866). Paal und

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß die Konstanten der Präparate, die auf die verschiedensten Arten gewonnen wurden, ziemlich gut übereinstimmen.

Diese Bromlaugereaktion hat nicht nur eine neue, bequeme und billige Methode zur Darstellung der Isoamylessigsäure gezeitigt, sondern auch einen weiteren Stützpunkt für die Tiemannsche Methylheptenonformel geliefert. Allerdings hat Wallach[1]) darauf hingewiesen, daß Körper, die keine Acetylgruppe enthalten, bei der Behandlung mit Natriumhypobromit auch Bromoform abspalten, indem erst sekundär aus einer Isopropylgruppe eine Acetylgruppe gebildet wird. Nun hat das Methylheptanon auch eine Isopropylgruppe. Diese ist vollkommen intakt geblieben, sonst hätte die Isoamylessigsäure keineswegs entstehen können. Infolgedessen muß von vornherein eine fertig gebildete Acetylgruppe vorgelegen haben, die zur Carboxylgruppe abgebaut worden ist.

Im Gegensatz zu dieser Reaktion lieferte die *getrennte* Einwirkung von Brom und Alkali auf Methylheptanon ganz andere Ergebnisse, von denen im folgenden die Rede sein soll.

Bekanntlich substituieren gesättigte Ketone leicht Brom, und zwar richtet sich dabei der Angriff des Halogens auf die der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatome. Die entstehenden Verbindungen stellen zu Tränen reizende Produkte dar. Das Methylheptanon lieferte nun leicht ein- und mehrfach bromierte Derivate

Hoffmann B. **23**, S. 1498 (1890). J. U. Nef A. **318**, S. 145 (1901). Giacomo Ciamician und P. Silber B. **41**, S. 1077 (1908). H. Fournier, Bull. Soc. Chim. **1909**, S. 925. Vgl. Centralbl. **1909**, II, S. 1633.

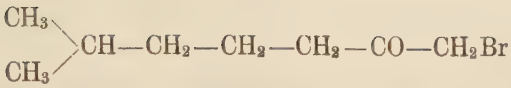
1) A. **275**, S. 178 (1893).

von den erwähnten unangenehmen Eigenschaften. Es blieb nun nur noch die Frage über die Stellung des Broms inbezug auf die Ketogruppe offen. War das Brom in die dem Carbonyl benachbarte, reaktionsfähige Methylengruppe getreten, so mußte durch Bromwasserstoffentziehung α-Methylheptenon, das bereits von Barbier und Bouveault[1]) durch Kondensation von Valeraldehyd mit Aceton dargestellt worden ist, bezw. gebromtes Methylheptenon entstehen. Hatte dagegen das Brom die endständige, träge Methylgruppe angegriffen, so konnte man erwarten, daß durch Behandeln der Bromide mit Alkali ein Dimethylhexanon entstehen bezw. ein Abbau zu der oben beschriebenen Säure mit 7 Kohlenstoffatomen, der Isoamylessigsäure, sich vollziehen würde.

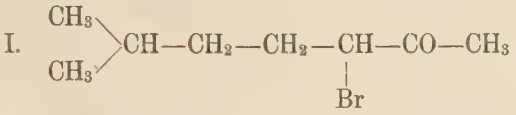
Aber das Experiment wiederlegte die Richtigkeit dieser Voraussetzungen. Es entstanden vielmehr ganz unerwartete Produkte. Besonders überraschte zunächst die Tatsache, daß das Methylheptanondibromid bei der Behandlung mit Alkali u. a. in *eine ungesättigte, acyklische Fettsäure mit 8 Kohlenstoffatomen* überging. Ein Kohlenstoffabbau war also nicht erfolgt, sondern die Säure wies denselben Kohlenstoffgehalt auf wie das Ausgangsketon. Wie war nun diese Tatsache zu erklären? Der Reaktionsverlauf war jedenfalls komplizierter, als man zuerst angenommen hatte. Bei systematischer Untersuchung der Bromsubstitutionsprodukte des Methylheptanons ist es mir gelungen, eine durchsichtige Erklärung zu geben.

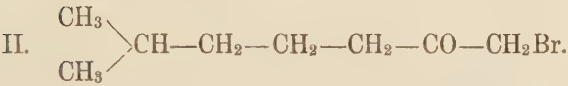
Den Schlüssel hierzu lieferte das zunächst zu besprechende *Monobrommethylheptanon*

1) Compt. rend. **118**, S. 198 (1894). Vgl. B. **33**, S. 559 (1900).

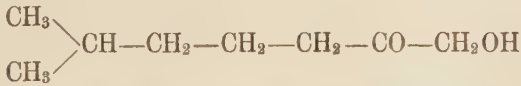


und seine Derivate. Das Bromid ist eine die Schleimhäute der Augen stark angreifende, farblose Flüssigkeit. Sein Isomeres dagegen, das Brom-2-Methyl-2-Heptanon-6 riecht angenehm himbeerartig [1]). Dieser Unterschied wies schon mit aller Bestimmtheit darauf hin, daß das Brom in unmittelbarer Nähe des Carbonyls stand. Es kamen infolgedessen nur noch diese beiden Formeln in Betracht:





Eine Aufklärung über die bestimmte Stellung des Broms sollte eine Bromwasserstoffentziehung mit Natriummethylat ergeben. Wie ich schon weiter oben angedeutet habe, lieferte das Experiment nicht α-Methylheptenon oder Dimethylhexanon, sondern, den theoretischen Überlegungen entgegen, folgende Produkte: das *Ketol*



und eine ungesättigte, acyklische Fettsäure, auf die ich später bei anderer Gelegenheit noch näher eingehen werde.

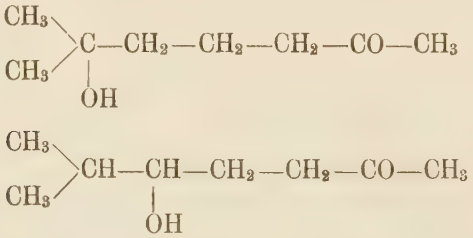
Erklären könnte man sich die Entstehung des Oxyketons etwa dadurch, daß das Brom zuerst durch den Methoxylrest ausgetauscht wird, und daß darauf Hydrolyse eintritt in Methylalkohol und Oxyketon. Allerdings ist

1) Verly, Bull. soc. chim. I, S. 179 (1897).

dagegen einzuwenden, daß die Methoxylverbindungen im allgemeinen nicht sehr leicht zur Hydrolyse neigen. Immerhin könnte aber hier die benachbarte Karbonylgruppe einen lockernden Einfluß ausüben.

Unter diesen Umständen erschien es aussichtsvoll, zu glatterer Umsetzung zu gelangen, wenn das Monobrommethylheptanon einfach einer Behandlung mit wäßrigem Alkali unterworfen wurde. Diese Voraussicht hat sich auch bestätigt. Es resultierte dasselbe Ketol in größerer Reinheit und besserer Ausbeute.

Das Ketol stellt ein gelb gefärbtes Öl dar, welches in der Kälte nur schwach wie seine Isomeren[1])



riecht, in der Wärme dagegen einen stechend aldehydartigen Geruch annimmt, wohl infolge von Aldisierung.

Zunächst will ich nun einige gut charakterisierte Verbindungen und typische Reaktionen des Ketols beschreiben. Mit Semikarbazidacetat geschüttelt, lieferte es schnell ein *Semikarbazon,* das sich durch verdünnte Schwefelsäure und Oxalsäure leicht wieder zersetzen ließ und infolgedessen als gutes Reinigungsmittel des Ketols dienen konnte.

Aus der Verbindung entstand bei der Umsetzung

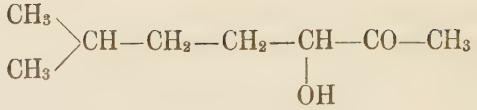
1) Verly, Bull. III, **17**, S. 184, 189 u. 192 (1897). Rupe und Schlochoff, B. **38**, S. 1505 (1905).

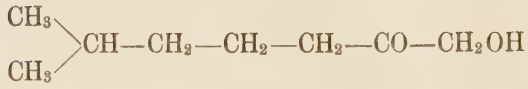
mit Hydroxylamin ein schön kristallisierendes *Oxyoxim*, das bei Anwendung der Schotten-Baumannschen Reaktion ein dickes, klebriges, nicht kristallisierendes Öl lieferte. Mit Natrium in Methylalkohol ließ sich das Oxim zur Oxybase reduzieren, die sich nach dem bekannten Methylierungsgesetz wegen der Länge der Kette weniger leicht methylieren ließ. Auf diese Weise hätte ich aber wohl zu physiologisch wichtigen Körpern, zu substituierten Neurinen und Cholinen gelangen können, jedoch nach dieser Richtung hin wurde das Oxyoxim zunächst nicht ausgebeutet.

Ferner erhielt ich beim Schütteln mit Natriumbisulfit ein *festes* Additionsprodukt. Mit festem Alkali erwärmt, *verharzte* es sofort unter starker Wärmeentwicklung. Fuchsinschweflige Säure färbte das Keton *rotviolett*. Ammoniakalische Silberlösung wurde unter Bildung eines schönen *Silberspiegels* reduziert. Ebenso wirkte die Verbindung auf *Fehligsche Lösung* reduzierend, wobei Säuren entstanden. Über diese Reaktion werde ich mich später noch näher auszulassen haben.

Aus den Daten dieser Derivate und den Reaktionen ging schon hervor, daß ein Ketol vorlag. Bestätigt wurde das weiter durch das Verhalten der Verbindung gegen Phenylhydrazin, mit dem sie sich glatt zu einem *Osazon* umsetzte.

Damit war der Ketolcharakter der Verbindung scharf erkannt. Es kam nun nur noch darauf an, die Stellung des Hydroxyls näher zu ergründen. Je nach der Stellung des Broms lagen natürlich zwei Möglichkeiten vor, die durch folgende Formeln ihren Ausdruck finden:





Die gemachten Beobachtungen sprachen alle für die Formel II.

Ich versuchte zunächst durch Wasserabspaltung aus dem Ketol den Konstitutionsbeweis zu erbringen. Sowohl das freie Ketol als auch sein Semikarbazon wurden mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Aber ich erhielt in beiden Fällen unverändertes Ketol zurück. Mit Chlorzink erwärmt, verharzte es größtenteils.

Durch Reduktion des Ketols mit Natrium in Methylalkohol kam ich auch nicht ans Ziel. Ich erwartete je nach der Stellung des Hydroxyls Glykole, die dann leicht hätten identifiziert werden können. Demgegenüber lieferte der Versuch jedoch einen angenehm riechenden, mit Wasserdampf flüchtigen Alkohol. Ähnliche Beobachtungen hat Bouveault bereits bei der Reduktion der Oxyketone gemacht, ganz besonders im Falle des Pivaloins[1]). Er erhielt dabei keine Spur eines Glykols, sondern nur Alkohol.

Durch Oxydation des Ketols gelang es auch noch nicht, den Konstitutionsbeweis für die Formel II zu erbringen. Zwar lieferte ein Oxydationsversuch mit Chromsäure kein Diketon, sondern einen stechend aldehydartig riechenden Körper, was allerdings schon auf die primäre

1) Bull. III, **35**, S. 656, 643, 646 (1906). Vgl. Compt. rend. **140**, S. 1699 (1905).

Natur des Hydroxyls hinwies, aber noch keinen einwandfreien Rückschluß gestattete. Eine Oxydation mit alkalischer Kupfersulfatlösung, die danach das Gegebene war, versprach nach aller Analogie bessere Resultate.

Breuer und Zinke[1]) haben zuerst die Oxydation der primären Ketole mit alkalischer Kupfersulfatlösung studiert. Das Benzoylkarbinol lieferte dabei Benzoylameisensäure, Benzoësäure und als Hauptprodukt Mandelsäure. Sie erklärten den Reaktionsverlauf folgendermaßen:

$$C_6H_5—CO—CH_2—OH \rightarrow C_6H_5—CO—COOH$$

$$C_6H_5—COH + HCOH \rightarrow C_6H_5—C(OH)—COOH$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_5—COOH + HCOOH$$

Im Falle des Stammkörpers, des Acetylkarbinols, erhielten sie vorwiegend Milchsäure, deren Bildung sie durch folgende Formelbilder andeuten:

$$CH_3—CO—CH_2—OH \rightarrow CH_3—COH + HCOH \rightarrow CH_3—CH(OH)—COOH$$

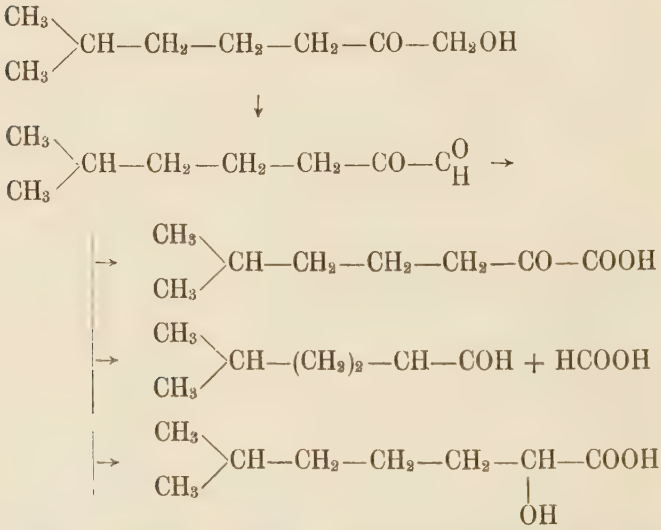
In neuerer Zeit hat J. U. Nef[2]) den Mechanismus dieser Reaktion einwandfrei aufgeklärt. Er hat, was das Benzoyl- und Acetylkarbinol anbetrifft, nachgewiesen, daß sich durch Oxydation zunächst die entsprechenden Ketoaldehyde bilden, die dann leicht in alkalischer Lösung nach der Benzilsäureumlagerung in α-Oxysäuren übergehen.

1) B. **13**, S. 635 (1880).

2) A. **335**, S. 269 (1904). Vgl. v. Pechmann, B. **20**, S. 2904 (1887); B. **22**, S. 2557 (1889).

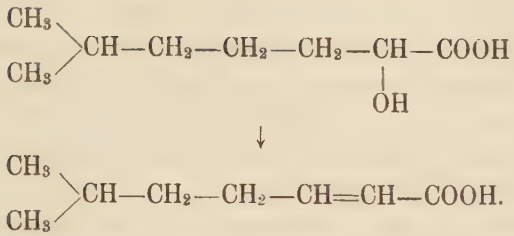
Als weiteres Beispiel sei noch der Übergang von Proprionylkarbinol in α-Oxybuttersäure durch Fehlingsche Lösung herangezogen[1]).

Durch Übertragung dieser Verhältnisse auf das neue Heptonylkarbinol konnte man daraus nun Heptonylameisensäure, Isoamylessigsäure und als Hauptprodukt α-Oxyisoctylsäure erwarten. Folgende Formelbilder sollen das verdeutlichen:



Damit dürften aber die Reaktionsprodukte noch nicht erschöpft gewesen sein, denn die α-Oxyisoctylsäure spaltete zum größten Teil Wasser ab, wie es sich später im Falle des Methylheptanondibromids deutlich herausgestellt hat und ging nach folgendem Schema in α, β-Isoctylensäure über:

1) W. Denis, Am. Chem. Journ. **38**, S. 561 (1908). C. **1908**, I, S. 346.



Dadurch waren aber die Verhältnisse noch komplizierter geworden. Fittig[1]) fand nämlich bei seinen Arbeiten über die Wanderung der Doppelbindung der einfach ungesättigten, einbasischen Säuren, die er übrigens besonders an den Isoctylensäuren vorgenommen hat, daß die Umwandlung der β-, γ-ungesättigten Säuren in α-, β-ungesättigte Säuren bezw. der letzteren wieder in β-, γ-ungesättigte Säuren durch Kochen mit Natronlauge ausnahmslos, aber niemals vollständig erfolgt, daß also ein Gleichgewichtszustand erreicht wird und daß als konstant auftretende Nebenprodukte β-Oxysäuren entstehen.

Danach mußte man also noch annehmen, daß die durch Oxydation mit alkalischer Kupfersulfatlösung aus dem Heptonylkarbinol primär entstandene α-Oxyisoctylsäure durch β-Oxysäure und die sekundär gebildete α-, β-Isoctylensäure durch β-, γ-Säure verunreinigt war.

Es gelang nun nicht, ein einziges einwandfreies Produkt zu fassen, das geeignet gewesen wäre, einen sicheren Rückschluß auf die Konstitution des Heptonylkarbinols zuzulassen. Infolgedessen wurde die Verfolgung der anfangs so aussichtsvoll erscheinende Reaktion wegen ihrer Kompliziertheit vorläufig aufgegeben. Die zugrunde liegende Theorie dagegen erwies sich recht nützlich für das Verständnis der Abwandlungsprodukte des nunmehr

1) A. **283**, S. 50 (1894).

zu erörternden Methylheptanondibromids. Mit ihrer Hülfe konnten nämlich einerseits die hier obwaltenden Verhältnisse zwanglos und durchsichtig erklärt, anderseits aber auch einwandfreie Rückschlüsse auf die Konstitution des Heptonylkarbinols und des Methylheptanonmonobromids gezogen werden.

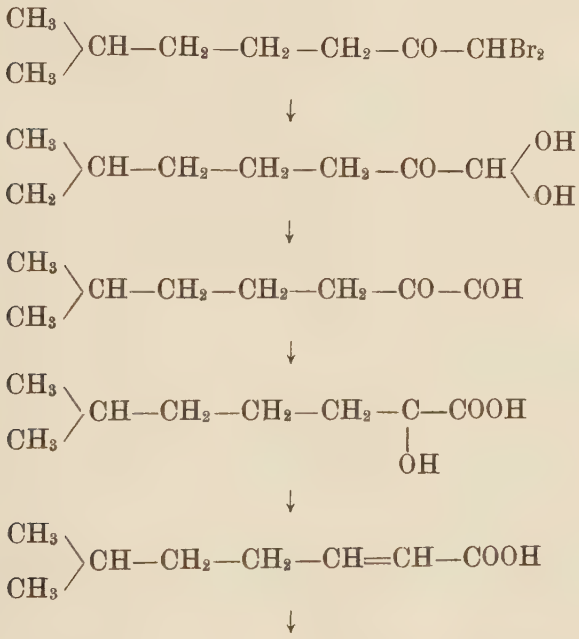
Das *Methylheptanondibromid* ist ein gelbes dickes Öl, daß dieselben unangenehmen Eigenschaften wie das Monobromid besitzt. Auch hier waren wieder verschiedene Konstitutionsmöglichkeiten theoretisch denkbar, von denen die folgende, wie gleich gezeigt werden soll, sich als richtig herausgestellt hat:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!\rangle CH—CH_2—CH_2—CH_2—CO—CHBr_2$$

Bei der Behandlung mit wäßrigem, überschüssigem Kali löste sich das Dibromid auf und hinterließ nur wenig verharzte Substanz. Aus der alkalischen Lösung isolierte ich eine kleine Menge eines neutralen Öles, das Silberlösung unter Bildung eines Silberspiegels reduzierte und ein Semikarbazon lieferte. Ferner erhielt ich in der Hauptmenge eine *wasserdampfflüchtige, acht Kohlenstoffatome enthaltene, ungesättigte Fettsäure,* die ich noch näher durch das *Silbersalz* und das schön kristallisierende *Amid* charakterisierte und eine kleine Menge einer *nicht mit Wasserdampf übergehenden, festen, 8-kohlenstoffatomigen Oxysäure.*

Das neutrale Produkt war Heptonylkarbinol, dessen Entstehung sich dadurch erklärt, daß dem Dibromid noch geringe Mengen Monobromid beigemischt waren. Die Entstehung der Oxysäure und der ungesättigten, acyklischen Fettsäure ist nun nach der vorhergehenden Auseinandersetzung über die Oxydation des Heptonylkarbinols

mit alkalischer Kupfersulfatlösung leicht verständlich, denn die beiden Bromatome des Dibromids werden durch Behandeln mit Kali durch Hydroxyl ersetzt, wodurch unter Wasserabspaltung primär der Heptonylformaldehyd entsteht, der sich dann in α-Oxyisoctylsäure umlagert[1]). Letztere spaltet wieder Wasser ab und liefert dabei *α-, β-Isoctylensäure*, die dann nach der Fittigschen Regel in allerdings nur geringer Menge in β-, γ-Isoctylensäure und β-Oxyisoctylsäure übergeht. Die folgenden Formelbilder sollen das veranschaulichen:



1) Zum weiteren Verständnis der Reaktion sei noch angeführt, daß Acetophenondibromid mit Kali in Mandelsäure und Benzoesäure übergeht. B. **10**, S. 2011 (1877), B. **20**, S. 2201 (1887).

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-CH=CH-CH_2-COOH +$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOH$$

Daß die letzten Verhältnisse, die auf der Fittigschen Regel fußen, statthaben, konnte folgendermaßen wahrscheinlich gemacht werden. Eine kleine Menge der wasserdampfflüchtigen, ungesättigten Säure wurde nach den Angaben Fittigs mit Schwefelsäure gekocht[1]). β-, γ- ungesättigte Säuren gehen durch diese Behandlung vollständig in Lactone über; α-, β-Säuren bleiben dagegen unverändert. Ich erhielt nun tatsächlich eine geringe Menge eines gelb gefärbten, ziemlich wasserlöslichen, angenehm riechenden, neutralen Öles. Danach muß etwas β-, γ- ungesättigte Säure vorhanden gewesen sein. Außerdem wurde die erhaltene Fettsäure nicht fest und lieferte kein festes Dibromid, was übrigens von der α-, β-Isoctylensäure verlangt wird[2]). Das ist eben darauf zurückzuführen, daß die erhaltene α-, β-Säure durch β-, γ-Säure verunreinigt war. Zudem kommt noch eine Verunreinigung von wenig Isoamylessigsäure hinzu, die sich aber durch Destillation entfernen ließ und nicht weiter beachtet wurde.

Da sich die beiden ungesättigten Säuren nur schwer durch frakitonierte Destillation trennen ließen, — α-, β-Isoctylensäure Sdp. 239—240°[3]), β-, γ-Isoctylensäure Sdp.

---

1) A. **288**, S. 51 (1894).
2) A. **283**, S. 283 u. 285 (1894).
3) l. c.

231—232° [1]), — wurde, um einwandfreies Material zu haben, das Gemisch der Säuren nach Skita reduziert. Die reduzierte Säure verhielt sich gegen Permangant gesättigt, war farblos und sott bei 231—233°.

Die nicht wasserdampfflüchtige, feste Säure konnte nur α- oder β-Oxyisoctylsäure vorstellen. War die primär entstandene α-Oxyisoctylsäure durch Wasserabspaltung vollkommen in ungesättigte Säuren übergegangen, so konnte nur sekundär gebildete β-Oxysäure vorliegen. Aber das Verhalten und die Reaktionen der festen Säure sprachen deutlich für die *α-Oxysäure*; sie war in heißem Ligroin löslich und schmolz bei 56°. Die β-Säure ist dagegen in *Ligroin* unlöslich und schmilzt bei 36° [2]). Beim Erwärmen mit Schwefelsäure lieferte die feste Säure einen Aldehyd, der ebenfalls bei der Einwirkung von *Jod* auf das Silbersalz der festen Säure entstand [3]). Da nun letztere Reaktionen typisch für α-Oxysäuren sind, so ist zur Genüge bewiesen, daß sich das Hydroxyl der festen Säure in α-Stellung befindet.

Etwas anders wie bei Anwendung von wäßrigem Alkali verlief die Umsetzung des Dibrommethyhlheptanons mit Natriummethylat in Methylalkohol. Je nachdem ich die berechnete oder die $1^1/_2$fache Menge Natrium anwandte, erhielt ich größere oder kleinere Mengen eines gelb gefärbten, önantholähnlich riechenden, *neutralen Öles* und die bekannte *ungesättigte, acyklische, 8-kohlenstoffatomige* Fettsäure. Das neutrale Produkt reduzierte Silberlösung unter Bildung eines Silberspiegels und gab mit

1) A. **255**, S. 103 (1889).

2) l. c.

3) Pelouze, A. **53**, S. 121 (1845). Erlenmeyer, **Z.** (1868), S. 343; Herzog, Aeisser **M. 22**, S. 357 (1901).

Natriumbisulfit neben einem farblosen Öl eine feste Verbindung und mit Semikarbazid ein schlammiges Semikarbazon. Da sich der neutrale Körper je nach der angewandten Menge Natrium in größerer oder geringerer Menge bildete, durfte man annehmen, daß er eine gewisse Verwandtschaft mit der bekannten Fettsäure haben würde. Das hat sich auch bestätigt, denn beim Kochen mit stärkerer Kalilauge löste es sich auf und ging in die *8-kohlenstoffatomige, ungesättigte Fettsäure* über. In die Natur des neutralen Körpers konnte nicht weiter eingedrungen werden.

Dadurch, daß aus dem Methylheptanondibromid *8-kohlenstoffatomige* Säuren entstanden, war unzweideutig der Beweis für die ω-Stellung der beiden Bromatome erbracht. Sonst hätten notwendigerweise kohlenstoffärmere Produkte entstehen müssen. Daraus folgt aber auch, daß dem Brom im Methylheptanonmonobromid und dem Hydroxyl im Heptonylkarbinol der Platz in der *endständigen* Methylgruppe zuzuweisen ist.

Experimenteller Teil.

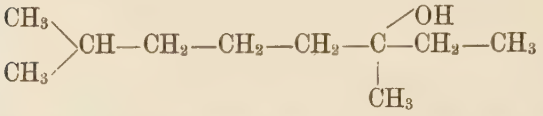
I. Aufbau kohlenstoffreicherer Verbindungen aus dem γ-Methyl- und Isomethylheptenon.

A. Versuche zur Gewinnung eines 10-kohlenstoffatomigen Ketons.

Darstellung des Methylheptanons.

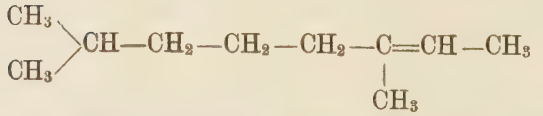
Das von der Firma Schimmel & Co., Leipzig gelieferte Methylheptenon wurde durch Wasserdampfdestillation gereinigt und nach Skita unter Zugabe von etwas Methylalkohol reduziert. Die Reduktion verlief sehr lebhaft. Stockte dabei mal die Absorption von Wasserstoff, so war es am zweckmäßigsten, das Keton nochmals mit Wasserdampf abzublasen und von neuem in der Paalschen Ente zu schütteln. Auf diese Weise konnten in 24 Stunden 100 g glatt reduziert werden. Hörte die Absorption von Wasserstoff auf, so wurde das Keton bis zur Violettfärbung mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung geschüttelt, um die letzten Reste des ungesättigten Ketons zu entfernen, mit Wasserdampf destilliert, abgehoben und über Chlorkalzium getrocknet.

Darstellung des Tetrahydrolinalools



In einem mit Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen Kolben wurden Magnesiumspäne, Jodäthyl und absoluter Äther zusammengegeben. Die Mengenverhältnisse wählte man dabei am besten so, daß $1^1/_2$ Mol. Grignard-Reagens, berechnet auf das umzusetzende Keton, zu Gebote stand. Nachdem die zunächst heftig einsetzende Reaktion, welche man am besten durch Kühlen mit Eis mäßigte, nachgelassen hatte, wurde das Ganze eine Stunde gekocht. Darauf wurde unter Kühlung das Keton zugetröpfelt, wobei jeder Tropfen ein Aufzischen des Kolbeninhaltes bewirkte. Dann wurde noch $^1/_2$ Stunde gekocht, der Kolbeninhalt mit Eiswasser versetzt, der Äther abdestilliert und das Reaktionsprodukt zwecks Reinigung mit Wasserdampf übergetrieben. Der Alkohol wurde abgehoben, die wäßrige Schicht ausgeäthert und nach dem Trocknen über Pottasche im Vakuum fraktioniert. Nach einmaligem Destillieren war er vollkommen rein und sott bei 12 mm zwischen 82 und 83°. Sein Geruch ist typisch linaloolartig. Ausbeute 70 %.

Darstellung des Kohlenwasserstoffs
2-6-Dimethylocten-6,7.



Das Tetrahydrolinalool wurde mit der dreifachen

Menge geschmolzenen Chlorzinks 30—40 Minuten lang auf 150—170° am Rückflußkühler im Ölbade erhitzt. Die Reaktion setzte etwa bei 120° ein. Das Chlorzink sinterte dann zusammen, und der Kohlenwasserstoff schied sich als leicht bewegliches Öl an der Oberfläche ab. Nach beendeter Reaktion wurde der entstandene Kohlenwasserstoff vom Chlorzink abgegossen und mit Wasserstoff fraktioniert-destilliert. Das Zinkchlorid wurde dann ebenfalls abgeblasen. Während die ersten Fraktionen farblos waren, zeigten die letzteren eine gelbliche Farbe, die wohl von Polymerisationsprodukten herrührte. Nach dem Abheben wurde der Kohlenwasserstoff mehrfach über Natrium rektifiziert. Er ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von petrolartigem Geruch. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

Analyse. Angewandt: 0,1342 g

Gef.	H_2O = 0,1741 g	CO_2 = 0,4226 g
	H = 14,51 %	C = 85,88 %
Ber. auf $C_{10}H_{20}$	H = 14,38 %	C = 85,61 %

Die Konstanten von Material aus verschiedenen Darstellungen wiesen folgende Werte auf[1]):

Sdp. 162—63°, d_{20} = 0,7490, n_D = 1,4273
„ 162—63°, d_{21} = 0,7475, n_D = 1,4269

	Ber. für $C_{10}H_{20}$	gef.	
M	47,74	48,02	48,08.

Bestimmung der Konstitution des Kohlenwasserstoffs durch Oxydation mit Permanganat.

Da bei der Oxydation der Ausgangskörper, das Me-

1) Barbier und Loquin (loc. cit.) geben nur den Siedepunkt zu 162° an.

thylheptanon, zurückerhalten wurde, war die größte Vorsicht geboten. Es war immerhin möglich, daß dem der Oxydation unterworfene Kohlenwasserstoff noch unangegriffenes Methylheptanon beigemischt war, das sich der Umsetzung mit Magnesium-Jodäthyl entzogen hatte. Infolgedessen wurde der Kohlenwasserstoff noch einmal mit Grignard-Reagens zusammengebracht und dann mit Zinkchlorid behandelt, um den etwa noch entstandenen Alkohol durch Wasserabspaltung in Kohlenwasserstoff überzuführen. Darauf wurde das Olefin analysiert. Auch die von neuem genommenen Konstanten stimmten mit den oben angegebenen Werten überein. Nunmehr war jeder Irrtum ausgeschlossen.

5 g Kohlenwasserstoff wurden in 100 ccm Wasser suspendiert, und mit 1 %iger Kaliumpermanganatlösung — 1 Molekül Sauerstoff auf 1 Molekül Kohlenwasserstoff — energisch bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Die Oxydation war etwa in $1^1/_2$ Stunden erledigt. Das Oxydationsgemisch roch deutlich nach Methylheptanon. Bei der Wasserdampfdestillation ging etwas unveränderter Kohlenwasserstoff und Keton über. Das Destillat wurde mit Natriumazetat, Semikarbazid-Chlorhydrat und etwas Alkohol versetzt und geschüttelt. Es entstand sofort ein Semikarbazon, das vom Kohlenwasserstoff durch Wasserdampfdestillation befreit wurde. Das Semikarbazon wurde abfiltriert, gut gewaschen und auf Ton getrocknet. Dann wurde es auf ein Filter gebracht und zweimal mit absolutem Äther gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol unter Zusatz von etwas Wasser schmolz das Semikarbazon bei 156° [1]). Der Mischschmelzpunkt lag

1) Wallach, A. **381**, S. 86 (1911) gibt den Schmp. zu 157

bei 157°. Ich erhielt aus 5 g Kohlenwasserstoff ca. 1 g analysenreine Substanz.

Analyse. Angewandt: 0,2366 g.

Gef.	H_2O	= 0,2203 g	CO_2	= 0,5062 g
	H	= 10,42 %	C	= 58,35 %
Ber. auf $C_9H_{19}ON_3$	H	= 10,34 %	C	= 58,32 %

Beim Kochen einer Probe des Semikarbazons mit verdünnter Schwefelsäure trat deutlich der Geruch des Methylheptanons auf.

Der Wasserdampfdestillationsrückstand wurde nun filtriert und das Filtrat zehnmal mit Chloroform ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms blieb eine kleine Menge eines bräunlichen, dickflüssigen Öles zurück, das beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ein angenehm, ketonartig riechendes Zersetzungsprodukt lieferte. Es muß also Glykol vorgelegen haben. Ein weiteres Arbeiten mit dem Glykol lohnte sich wegen der geringen Ausbeute nicht.

Darstellung des Nitrosats.

Je 11 ccm Kohlenwasserstoff, 15 ccm Äthylnitrit, 10 ccm Eisessig wurden allmählich mit 7,5 ccm konzentrierter Salpetersäure in der Kälte versetzt. Ich erhielt ein blaugrünes Öl, von dem ein Teil nach kräftigem Schütteln in der Kältemischung erstarrte. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit verdünntem Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet. Aus dem Filtrat schieden sich weitere Mengen festen Nitrosates aus. Nach dem Absaugen blieb ein blaugrünes Öl zurück, das später

bis 158° und Darzens, Compt. rend. **140**, S. 153 (1905) und C. **1905**, I, S. 589, zu 153—154° an.

genau wie das feste Nitrosat verarbeitet wurde. Das feste Nitrosat wurde aus Azeton umkristallisiert. Aus 60 g Kohlenwasserstoff wurden 12 g reines Nitrosat und 50 g grünes Öl erhalten.

Umsetzung des Nitrosats zum ungesättigten Oxim.

a) Mit Natriumacetat in Eisessig.

5 g Nitrosat wurden mit 5 g geschmolzenem Natriumacetat und 20 ccm Eisessig vorsichtig erwärmt. Zunächst erfolgte Auflösung; dann trat eine heftige Reaktion ein. Nach etwa 5 minutenlangem Kochen und Erkaltenlassen wurde neutralisiert und Wasserdampf destilliert. Es ging zunächst ein leichtflüchtiges Öl über, darauf folgte das schwerflüchtige Oxim. Das Destillat wurde ausgeäthert, ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet, im Vakuum fraktioniert.

1. Fraktion bis 100°, 2. Fraktion 100—120° bei 11 mm.

Die erste Fraktion stellte eine gelbliche, leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit dar, die auf Zusatz von Natriumacetat, Semikarbazidchlorhydrat und etwas Alkohol ein Semikarbazon lieferte. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol schmolz es bei 153° und gemischt mit Methylheptanonsemikarbazon bei 153—154°. Beim Kochen des Semikarbazons mit verdünnter Schwefelsäure trat deutlich charakteristischer Geruch von Methylheptanon auf. Die 2. Fraktion, ein dickliches, bräunlich aussehendes Öl, wurde kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit Semikarbazidlösung und etwas Alkohol versetzt. Selbst nach längerem

Stehen konnte keine Semikarbazonbildung beobachtet werden. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure mit nachfolgender Wasserdampfdestillation wurde nach Skita reduziert. Die Reduktion verlief verhältnismäßig gut. Aber auch das reduzierte Produkt lieferte kein Semikarbazon. Ein anderer Teil der 2. Fraktion wurde nun gleich nach Skita reduziert. Die Reduktion verlief sehr langsam. Als die Absorption von Wasserstoff aufgehört hatte, wurde mit Wasserstoff destilliert. Es resultierte ein leicht bewegliches, angenehm alkoholartig riechendes Öl. Das gesättigte Oxim war also nicht entstanden.

b) Umsetzung des Nitrosats mit Natriummethylat.

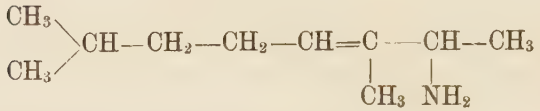
29 g Nitrosat wurden mit der $1^1/_2$fachen Menge Natriummethylat und soviel Methylalkohol, als zur Auflösung nötig war, vorsichtig erwärmt und weiterhin 10 Minuten lang gekocht. Der Kolbeninhalt färbte sich zunächst schmutzig gelb und zuletzt braun. Dabei schied sich Salpeter ab. Nach dem Abdestillieren des Methylalkohols wurde mit Wasserdampf destilliert. Zunächst ging ein leicht flüchtiges Öl über, dann das ungesättigte Oxim. Das Destillat wurde ausgeäthert, mit Pottasche getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

1. Fraktion bis 100°, 2. Fraktion 100—130°, 3. Fraktion 130—170°.

Die erste Fraktion lieferte wieder ein Semikarbazon, das nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 156° und mit Methylheptanonsemikarbazon gemischt bei 157° schmolz. Beim Kochen einer Probe mit verdünnter Schwefelsäure entstand der charakteristische Geruch des

Methylheptanons. Ein Teil der zweiten Fraktion wurde nun zuerst genau so behandelt wie unter a) angegeben. Es wurden hier dieselben Resultate erhalten.

Darstellung der Base



20 g Rohoxim wurden in 150 ccm absolutem Alkohol gelöst und in die siedende Lösung 60 g Natrium allmählich eingetragen. Wenn die Reaktion nachließ, wurde Alkohol, im ganzen weitere 450 ccm, zugegeben. Alkohol und Base wurden mit Wasserdampf abdestilliert, das Destillat mit Salzsäure angesäuert und der Alkohol, unreduziertes Oxim und Nebenprodukte durch abermalige Wasserdampfdestillation entfernt. Nach dem Erkalten wurde die Base durch Kali freigemacht, ausgeäthert und über Kali getrocknet. Die Base ging über Natrium, im Wasserstoffstrom destilliert, bei 190—192° über. Sie ist ein farbloses, übelriechendes Öl, das begierig Kohlensäure aus der Luft anzieht. Ausbeute 7 g.

Derivate der Base $C_{10}H_{21}N$.

Das Chlorhydrat wurde durch Eindampfen einer wäßrigen Lösung des Salzes erhalten. Es blieb eine braune, mit weißen Kristallblättchen durchsetzte Masse zurück, die mit absolutem Alkohol aufgenommen und filtriert wurde. Auf dem Filter blieben weiße Kristalle von Salmiak zurück. Ein Teil des Chlorhydrats hatte sich also unter Ammoniakabspaltung zersetzt. Aus dem Filtrat

schied sich nach dem Verdunsten des Alkohols ein anderer Teil wieder unrein aus. In absolutem Äther war das Chlorhydrat löslich, sodaß auch auf diese Weise keine Reinigung erzielt werden konnte. Nun wurde der Harnstoff, der Phenylharnstoff, das Azetat, die Benzoylverbindung, das Goldsalz der Base dargestellt. Alle Stoffe bildeten sich schnell, waren aber auf keine Weise zum Kristallisieren zu bringen.

Versuch, die Base $C_{10}H_{21}N$ zum Alkohol $C_{10}H_{20}O$ abzuwandeln.

6 g Base wurden in verdünnter Essigsäure gelöst, sodaß die Lösung nur schwachsauer reagierte. Dazu wurden allmählich in der Kälte etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitrit in wäßriger Lösung gegeben. Der Kolbeninhalt trübte sich. Beim nachfolgendem Erhitzen auf dem Wasserbade entwickelte sich Stickstoff, und ein gelbes Öl schied sich ab. Nachdem die Stickstoffentwicklung aufgehört hatte, wurde das Öl mit Wasserdampf übergetrieben und zwecks Reinigung mit verdünnter Natronlauge 10 Minuten lang gekocht. Dann wurde wieder mit Wasserdampf destilliert, ausgeäthert, und der Ätherauszug mit Pottasche getrocknet. Nach mehrmaligem Fraktionieren im Vakuum erhielt ich eine konstant siedende Fraktion bei 12 mm 83—85°. Der Alkohol ist eine angenehm riechende, gelbliche Flüssigkeit, die leicht Permanganat entfärbte. Ausbeute 4 g.

Analyse I. Angewandt: 0,1199 g
Gef. CO_2 = 0,3282 g
C = 74,65 %

Analyse II.	Angewandt: 0,1663 g		
Gef.	CO_2 = 0,4554 g	H_2O = 0,1951 g	
	C = 74,68 %	H = 13,13 %	
Ber. auf $C_8H_{16}O$	C = 74,92 %	H = 12,59 %	
Ber. auf $C_8H_{18}O$	C = 73,77 %	H = 13,94 %	
Ber. auf $C_{10}H_{20}O$	C = 76,92 %	H = 12,91 %	

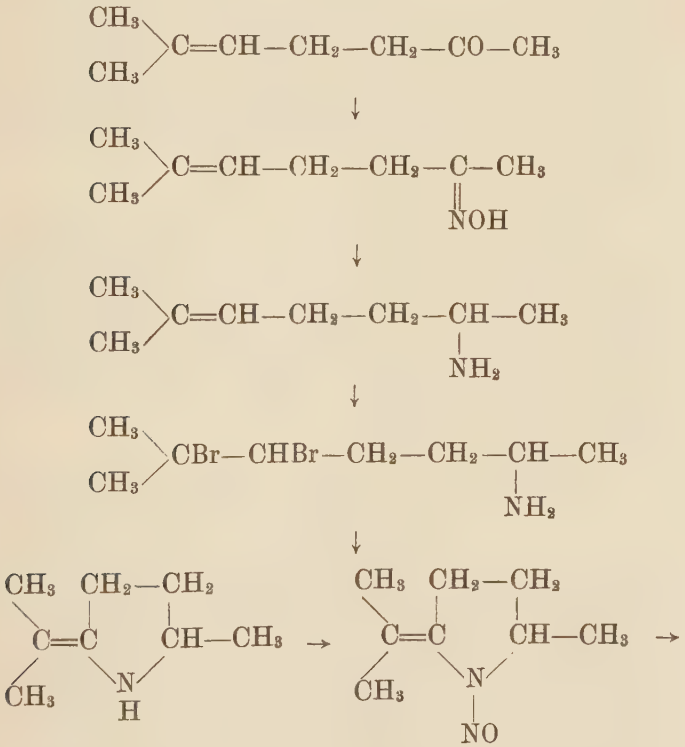
Diese Zahlen beweisen, daß bestimmt nicht der gesuchte Alkohol $C_{10}H_{20}O$ vorlag, sondern ein ungesättigter Alkohol $C_8H_{16}O$, dem etwas gesättigter Alkohol $C_8H_{18}O$ beigemischt sein konnte, weil die verwendete Base vielleicht nicht ganz rein war. Sowohl der Vorlauf, der zum größten Teil aus Kohlenwasserstoff bestand, als auch der Alkohol selbst wurden mit Semikarbazidacetat und etwas Alkohol versetzt und geschüttelt. Eine Semikarbazonbildung trat nicht ein.

Diejenige Fraktion, die den Alkohol $C_8H_{16}O$ enthielt, wurde nach Skita reduziert bis sie sich gegen eine verdünnte Permanganatlösung gesättigt verhielt und dann portionsweise mit der berechneten Menge Chromsäureanhydrit in Wasser gelöst — auf 1 Mol. Alkohol ein Atom Sauerstoff — versetzt. Da eine Grünfärbung nicht eintrat, wurde vorsichtig erhitzt. Als aber auch dann noch kein Farbumschlag zu beobachten war, wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und eine Viertelstunde lang gekocht. Selbst dabei blieb die gelbe Farbe der Chromsäure bestehen. Der Alkohol war also unverändert und mußte deshalb tertiärer Natur sein. Er wurde mit Wasserdampf abgeblasen, das Destillat gab auch kein Semikarbazon. Aldehyd oder Keton konnte also nicht entstanden sein.

B. Über Isomethylheptenon.

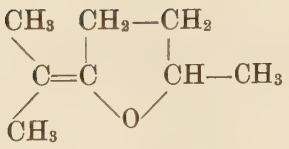
Darstellung des Isomethylheptenons.

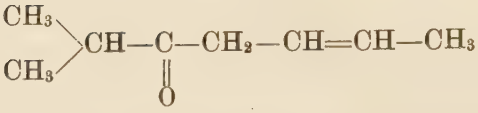
Das Keton wurde nach den Angaben Wallachs[1]) und E. Mittelstenscheids[2]) vom Methylheptenon ausgehend bereitet. Die Umwandlung vollzieht sich nach folgendem Schema:



1) A. **309**, S. 26 (1899). A. **319**, S. 104 (1901).

2) Inaug.-Diss. Göttingen **1901**.





Um die Ausbeuten an Oxim zu steigern, wandte man besser die neue Oximierungsmethode an, indem man das Keton in methylalkoholischer Lösung mit $1^1/_2$ Mol. freiem Hydroxylamin, bereitet aus Methylalkoholat und Hydroxylaminchlorhydrat, 5 Std. am Rückflußkühler im Wasserbade kochte.

Darstellung des Isomethylheptanons.

Das Isomethylheptanon wurde nach derselben Methodik wie auf S. 41 angegeben, reduziert. Jedoch mußte man in diesem Falle nach dem Abheben des Ketons das mit übergegangene Wasser ausäthern, da das Isomethylheptanon ziemlich löslich ist.

Darstellung der Alkohole $C_9H_{18}O$, $C_{10}H_{20}O$, $C_{10}H_{22}O$.

Sie wurden nach der Methode auf S. 42 dargestellt. Jedoch ist noch nachzutragen, daß die Umsetzungen sowohl des ungesättigten wie des gesättigten Ketons mit Grignardreagens weniger glatt verliefen als bei Anwendung von γ-Methylheptanon. Auch traten neben den zu erwartenden tertiären Alkoholen auch immer reichliche Mengen Kohlenwasserstoff auf. Infolgedessen wurden diese Alkohole, um möglichst reine Substanz zu gewinnen,

noch mehrmals fraktioniert, wobei jedesmal ein Teil der mittleren Fraktion zur Bestimmung der Konstanten und zur Analyse verwandt wurde.

Methyl-2-Äthyl-3-Heptanol-3.

Analyse. Angewandt: 0,1377 g

Gef. CO_2 = 0,3826 g H_2O = 0,1754 g
C = 75,78 % H = 14,24 %

Ber. auf $C_{10}H_{22}O$ C = 75,87 % H = 14,02 %

Konstanten: Sdp. 190—93°.
d_{20} = 0,8455
n_D = 1,4378
M = Gef. 49,04, ber. für $C_{10}H_{21}OH$ 49,65.

Dimethyl-2-3-hepten-5-ol-3.

Analyse. Angewandt: 0,1265 g

Gef. CO_2 = 0,3513 g H_2O = 0,1436 g
C = 75,74 % H = 12,70 %

Ber. auf $C_9H_{18}O$ C = 76,00 % H = 12,77 %

Konstanten: Sdp. 175—77°.
d_{17} = 0,849
n_D = 1,4486
M = Gef. 44,83.

Methyl-2-Äthyl-3-Hepten-5-ol-3.

Analyse. Angewandt: 0,1234 g

Gef. CO_2 = 0,3477 g H_2O = 0,1403 g
C = 76,85 % H = 12,72 %

Ber. auf $C_{10}H_{20}O$ C = 76,92 % H = 12,91 %

Konstanten: Sdp. 188—191°
d_{17} = 0,850
n_D = 1,4521
M = Gef. 49,52, ber. für $C_{10}H_{19}OH$ 49,26.

Diese Karbinole sind ölige, farblose Flüssigkeiten, die sich in Wasser verhältnismäßig schwer, dagegen in Alkohol und Äther leicht lösen. Der Geruch ist unangenehm und äußerst penetrant. Besonders bei den ungesättigten Verbindungen. Die Ausbeute beträgt etwa 55–60 %.

Darstellung der Kohlenwasserstoffe C_9H_{16}, $C_{10}H_{18}$, $C_{10}H_{20}$.

Sie wurden nach der auf S. 42 angegebenen Weise bereitet. Die Dauer des Erhitzens mit Zinkchlorid konnte hier auf 20 Minuten herabgesetzt werden, da sich die Wasserabspaltung viel leichter vollzog als bei dem γ-Methylheptanonderivat. Bei dem mehrmaligen Rektifizieren über Natrium zeigte sich, daß die Abkömmlinge des Isomethylheptanons feste, bräunliche Massen hinterließen; die Polymerisation, zu der diese Kohlenwasserstoffe neigen, scheint durch die Siedetemperatur und das metallische Natrium gefördert zu werden[1]).

Methyl-2-Äthyl-3-Hepten-2.

Analyse. Angewandt: 0,1110 g

Gef.	CO_2 = 0,3486 g	H_2O = 0,1442 g
	C = 85,65 %	H = 14,53 %
Ber. auf $C_{10}H_{20}$	C = 85,61 %	H = 14,38 %

Konstanten: Sdp. 155—157°.

d_{20} = 0,7570

n_D = 1,4302

M = Gef. 47,79, ber. für $C_{10}H_{20}$ 47,74.

---

1) Wallach, A. **374**, S. 215 (1910).

Dimethyl-2,3-Heptadiën-2,5.

Analyse. Angewandt: 0,1789 g

Gef.	CO_2 = 0,5704 g	H_2O = 0,2048 g
	C = 86,96 %	H = 12,81 %
Ber. auf C_9H_{16}	C = 87,00 %	H = 12,99 %

Konstanten: Sdp. 146—49°.

Methyl-2-Äthyl-3-Heptadiën-2,5.

Analyse. Angewandt: 0,1397 g

Gef.	CO_2 = 0,4443 g	H_2O = 0,1613 g
	C = 86,74 %	H = 12,92 %
Ber. auf $C_{10}H_{18}$	C = 86,87 %	H = 13,13 %

Konstanten: Sdp. 158—161°.

Diese Kohlenwasserstoffe sind leicht bewegliche flüchtige, terpentinartig riechende Flüssigkeiten, die sich in Wasser garnicht, dagegen in Alkohol und Äther leicht lösen. Läßt man sie eine zeitlang offen an der Luft stehen, so färben sie sich gelb.

Darstellung der Nitrosochloride der Kohlenwasserstoffe C_9H_{16}, $C_{10}H_{18}$, $C_{10}H_{20}$.

Man verfuhr nach der bekannten Methode von Wallach[1]), indem man zu dem stark gekühlten Gemisch von Kohlenwasserstoff, Äthylnitrit und Eisessig allmählich unter Schütteln konzentrierte Salzsäure zutropfen ließ. Die Lösung färbte sich zunächst grün, später blaugrün unter Abscheidung eines ultramarinblauen Öles. Nach beendeter Reaktion wurde die Abscheidung durch Zusatz von Wasser vervollständigt, das blaue Öl abgehoben und mit Wasserdampf destilliert. Selbst bei längerem Stehen

1) Terpene und Kampfer II, S. 70.

und stärkerer Abkühlung konnten die Nitrosochloride nicht fest erhalten werden.

Darstellung von Nitrosaten der Kohlenwasserstoffe C_9H_{16}, $C_{10}H_{18}$, $C_{10}H_{20}$.

Auch wurde versucht, N_2O_4 an die Kohlenwasserstoffe zu addieren, da die Nitrosatbildung manchmal besser verläuft als die Anlagerung von NOCl, wie Wallach am Beispiel des Cyklogeraniolens gezeigt hat. Aber auch hier konnten die Nitrosate nur in Form von bläulich grünen Ölen erhalten werden, die nicht fest zu bekommen waren.

Isomerisierung des Dimethyl-2,3-Heptadiën-2,5 nach Wallach[1]).

Eine Probe des Kohlenwasserstoffs wurde mit der zehnfachen Menge verdünnter Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,56 etwa 24 Std. geschüttelt. Der Flascheninhalt hatte sich dabei bräunlich gefärbt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf abgeblasen, abgehoben und über Natrium destilliert. Der kleinen Menge wegen konnten leider die Konstanten nicht bestimmt werden. Der Siedepunkt liegt aber höchstwahrscheinlich tiefer als der des aliphatischen Kohlenwasserstoffs. Das Isohomogeraniolen lieferte bei derselben Behandlung fast nur Polymerisationsprodukte. Von weiteren Versuchen wurde der Kostbarkeit dieser Verbindung halber abgesehen.

---

1) A. **324**, S. 101 (1902).

Darstellung des Nitrosats des Isocyklogeraniolens.

Der invertierte Kohlenwasserstoff wurde mit der gleichen Menge Eisessig und Äthylnitrit vermischt, stark abgekühlt und tropfenweise unter Schütteln mit dem halben Volumen konzentrierter Salpetersäure versetzt. Es bildete sich ein schmutzig grünblaues Öl, dessen Abscheidung nach vollendeter Reaktion durch Zugabe von Wasser vervollständigt wurde. Das Öl erstarrte bei längerem Stehen zu einer bläulich weißen Kristallmasse. Nach dem Absaugen und Waschen mit verdünntem Alkohol und Äther wurde ein weißes Nitrosat erhalten, das bei 122,5° schmolz.

II. Abwandlung des Methylheptanons zu kohlenstoffärmeren bezw. gleichviel Kohlenstoffatome enthaltenden Verbindungen.

A. Einwirkung von Kaliumhypobromit auf Methylheptanon.

Darstellung der Isoamylessigsäure

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!\rangle CH—CH_2—CH_2—CH_2—COOH$$

Unter Kühlung wurden 75,5 g Brom zu einer Lösung von 79 g Kaliumhydroxyd in 940 ccm Wasser getröpfelt

und in einer Standflasche mit 20 g Methylheptanon, die in 300 ccm Wasser suspendiert waren, versetzt. Der Flascheninhalt war gelb gefärbt und getrübt. Das Ganze wurde nun ca. 1 Stunde geschüttelt bis die Lösung farblos war. Dabei hatten sich reichliche Mengen Bromoform und etwas Tetrabromkohlenstoff abgeschieden. Die aus der alkalischen Reaktionslauge nach Entfernung des Bromoforms und Tetrabromkohlenstoffs unter Zusatz von etwas schwefliger Säure durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzte organische Säure war etwas bromhaltig. Infolgedessen wurde sie zwecks Entbromung mit verdünnter Schwefelsäure und Zinkstaub $^3/_4$ Stunden lang gekocht, alsdann mit Wasserdampf übergetrieben, ausgeäthert und mit Kalciumchlorid getrocknet. Die Säure stellt eine farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit dar. Ausbeute 60 %.

Konstanten: Sdp. 215—217°.

$d_{19} = 0{,}9155$

$n_D = 1{,}4209$

M = gef. 36,00. Ber. für $C_7H_{14}O_2$ = 36,03.

Darstellung des Silbersalzes.

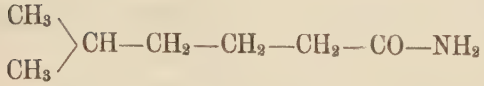
Die Säure wurde in verdünntem Ammoniak gelöst und so lange mit einer verdünnten Silbernitratlösung versetzt, bis keine Fällung mehr eintrat. Dann wurde abfiltriert, gut mit Wasser gewaschen und der Niederschlag auf Ton getrocknet.

Analyse. Angewandt: 0,2098

Gef. Ag = 0,0958 g = 45,66 %

Ber. auf $C_7H_{13}O_2Ag$ Ag = 45,53 %

Darstellung des Amids[1])

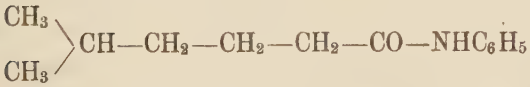


2 g Säure wurden mit 2,5 g Phosphortrichlorid versetzt und auf dem Wasserbade 1/4 Stunde erwärmt. Es trat bald eine Trübung ein, Chlorwasserstoff entwich und phosphorige Säure schied sich ab. Das gebildete Säurechlorid wurde dann zu konzentriertem, stark abgekühltem Ammoniak getröpfelt. Das Amid schied sich sofort in weißen Flocken aus. Es wurde abgesaugt, mit verdünntem Ammoniak und dann mit Wasser gewaschen. Aus Methylalkohol kristallisierte es in schönen, farblosen Blättchen, die bei 102—103° schmolzen.

Analyse. Angewandt: 0,1522 g.

Gef.	CO_2 = 0,3643 g	H_2O = 0,1610 g
	C = 65,28 %	H = 11,83 %
Ber. auf $C_7H_{15}ON$	C = 65,12 %	H = 11,62 %

Darstellung des Anilids



2 Mol. = 3 g Anilin in trocknem Äther gelöst, wurden mit dem Säurechlorid, das aus 2 g Säure und 2,5 g Phosphortrichlorid dargestellt worden war, versetzt. Die ätherische Lösung wurde darauf mit Wasser gewaschen, um das gebildete Anilinchlorhydrat zu entfernen, abgehoben und der Äther verdunsten gelassen, worauf das Anilid als farbloses Öl zurückblieb. Da es noch nach

1) Aschan, B. **31**, S. 2344 (1898).

Fettsäure roch, wurde es mit wenig Sodalösung behandelt, wodurch sich weiße ölige Tropfen bildeten, die allmählich erstarrten. Aus Ligroin kristallisierte das Anilid in schönen weißen Prismen vom Schmp. 75°.

B. Getrennte Einwirkung von Brom und Alkali auf Methylheptanon.

Darstellung des Monobromids

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH—CH_2—CH_2—CH_2—CO—CH_2Br.$$

Das Keton wurde in trocknem Äther gelöst und dann tropfenweise unter Eiskühlung ein Mol. Brom eingetragen. Anfangs reagierte das Halogen sehr langsam. Sobald aber die ersten Tropfen verschluckt waren, ging die Bromierung äußerst lebhaft, wobei in Mengen Bromwasserstoff entwich. Die ätherische Lösung wurde nun mit Soda neutralisiert, mit Wasser gewaschen und über Kalciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde im Vakuum fraktioniert. Es ging zuerst etwas unangegriffenes Keton über, dann zwischen 94—97° unter 14 mm die Hauptfraktion, danach höher bromierte Anteile. Das Bromid ist eine farblose, zu Tränen reizende Flüssigkeit, die sich beim längeren Stehen unter Schwarzfärbung zersetzt. Ausbeute 50—60 %.

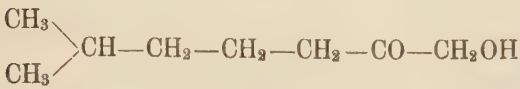
Analyse. Angewandt: 0,1348 g

Gef. Bromsilber 0,1236 g Br = 39,02 %

Ber. auf $C_8H_{15}OBr$ Br = 38,64 %

a) Umsetzung des Monobromids mit Natriummethylat in Methylalkohol.

Darstellung des Heptonylkarbinols



Das Monobromid wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriummethylat in einem Kolben mit Rückflußkühler zusammengegeben. Die Reaktion verlief sehr heftig, unter Natriumbromidabscheidung und Braunfärbung des Kolbeninhalts. Nachdem die stürmische Reaktion nachgelassen hatte, wurde noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich ein bräunlich gefärbtes Öl ab, das abgehoben und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wurde. Das übergegangene Öl wurde abgehoben, die wäßrige Schicht ausgeäthert, beide über Pottasche getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum fraktioniert.

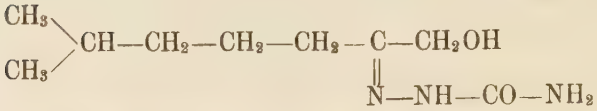
Konstanten: Sdp.$_{16}$ 108—110°.
d_{20} = 0,9350
n_D = 1,4330
M Gef. = 40,03.
Ber. auf $C_8H_{15}O(OH)$ = 40,63

Analyse. Angewandt: 0,1334 g

Gef.	CO_2 = 0,3249 g		H_2O = 0,1398 g	
	C = 66,42 %		H = 11,71 %	
Ber. auf $C_8H_{16}O_2$	C = 66,61 %		H = 11,21 %	

Aus diesen Daten ging hervor, daß das Ketol noch nicht ganz rein war.

Darstellung des Semikarbazons



Gleiche Mengen Ketol, Semikarbazidchlorhydrat und Natriumacetat wurden in wäßriger Lösung unter Zusatz von wenig Alkohol geschüttelt. Es bildete sich sofort ein Semikarbazon. Nach längerem Stehen wurde der Niederschlag abgesaugt, mit ganz verdünntem Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol schmolz das Semikarbazon bei 170°.

Analyse. Angewandt: 0,2084 g

Gef.	CO_2 = 0,4078 g	H_2O = 0,1767 g
	C = 53,37 %	H = 9,48 %
Ber. auf $C_9H_{19}O_2N_3$	C = 53,68 %	H = 9,52 %

b) Umsetzung des Monobromids mit 2%iger Kalilauge.

Verbesserte Darstellung des Heptonylkarbinols.

Da bei der Umsetzung mit Natriummethylat Nebenprodukte entstanden, wurde jetzt das Monobromid mit der $1^1/_2$ fachen Menge 2%iger Kalilauge geschüttelt. Die Reaktion dauerte 5—6 Stunden. Während das Bromid stechend roch, die Augen angriff und schwerer war als die Kalilauge, roch das Reaktionsprodukt angenehm und schwamm auf der Kalilauge. Wasserdampf führte daraus das Ketol als gelb gefärbtes Öl über. Das Destillat wurde nun mit überschüssigem Semikarbazidacetat und etwas Alkohol versetzt, wodurch sofort ein Semikarbazon entstand. Nach dem Absaugen, Auswaschen mit Wasser und wenig verdünntem Alkohol und mehrmaligem Umkri-

stallisieren aus Methylalkohol schmolz es bei 170°. Es war vollkommen identisch mit dem erst erwähnten Semikarbazon.

Analyse. Angewandt: 0,1640 g

Gef. CO_2 = 0,3217 g H_2O = 0,1409 g
C = 53,50 % H = 9,61 %
Ber. auf $C_9H_{19}O_2N_3$ C = 53,68 % H = 9,52 %

Das Semikarbazon wurde nun mit verdünnter Oxalsäure in einen Kolben gespült und mit Wasserdampf behandelt. Das Semikarbazon löste sich allmählich auf und mit den Wasserdämpfen ging das Ketol als schwach gelb gefärbtes Öl über. Das auf diese Weise gereinigte Oxyketon wies nunmehr folgende Konstanten auf:

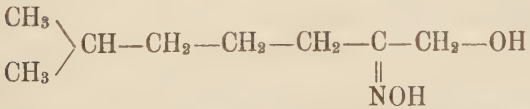
$Sdp._{14}$ = 90°
d_{20} = 0,9160
n_D = 1,43196
M Gef. = 40,77
Ber. auf $C_8H_{15}O(OH)$ = 40,63.

Analyse. Angewandt: 0,1479 g

Gef. CO_2 = 0,3611 g H = 0,1450 g
C = 66,58 % H = 11,00 %
Ber. auf $C_8H_{16}O_2$ C = 66,61 % H = 11,21 %

Das Ketol hatte eine gelbliche Farbe und roch in der Kälte schwach, in der Wärme dagegen stechend aldehydartig. Ausbeute 65—70 %.

Darstellung des Oxims.



7 g Rohketol wurden mit der $1_1/_2$ fachen Menge freiem Hydroxylamin, dargestellt aus der berechneten

Menge Hydroxylaminchlorhydrat in wäßriger Lösung und einer methylalkoholischen Natriummethylatlösung, 5 Std. lang auf dem Wasserbade gekocht. Dann wurde der überschüssige Alkohol abdestilliert und das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen. Das Oxim bildete dicke weiße Öltropfen, die allmählich erstarrten. Nach dem Abpressen auf Ton und mehrmaligem Umkristallisieren aus Ligroin erhielt man es rein, als schöne weiße Blättchen vom Schmp. 89°.

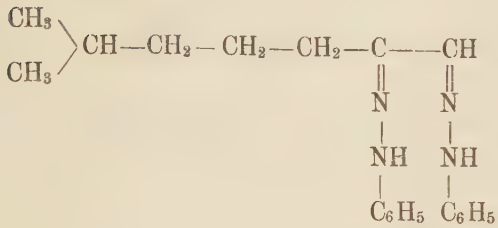
Analyse. Angewandt: 0,1687 g.

Gef.	CO_2 = 0,3730 g	H_2O = 0,1654 g
	C = 60,30 %	H = 10,96 %
Ber. auf $C_8H_{17}O_2M$	C = 60,32 %	H = 10,77 %

Eine Probe des Oxyoxims wurde in starker Natronlauge gelöst, mit wenig Benzoylchlorid versetzt, gelinde unter Schütteln erwärmt und dann unter der Wasserleitung unter Schütteln und Reiben mit einem Glasstabe abgekühlt. Die Benzoylverbindung schied sich als dicke, klebrige Masse ab, die keine Kristallisationsfähigkeit besaß.

Eine andere Probe des Oxyoxims wurde mit Natrium in Methylalkohol reduziert. Es entstand eine übelriechende Oxybase. Sie wurde in Natronlauge gelöst, mit Jodmethyl versetzt und geschüttelt. Da nur eine schwache Wärmetönung eintrat, wurde gelinde unter Schütteln erwärmt und dann bis zur Abkühlung stehen gelassen. Nach dem Verjagen des überschüssigen Jodmethyls wurde mit Äther ausgeschüttelt und der Äther verdunsten gelassen, worauf eine gelb gefärbte, feste Masse zurückblieb, die die entsprechende Ammoniumbase bezw. ihr kohlensaures Salz gewesen sein dürfte.

Darstellung des Osazons.



1 Mol. Ketol = 1,5 g wurden mit 5 ccm Eisessig verdünnt und mit 3 Mol. Phenylhydrazin = 3,5 g versetzt. Die Reaktionsmasse färbte sich braun unter starker Wärmeentwicklung. Es wurde über freier Flamme bis zum Aufsieden erhitzt. In der Kälte erstarrte dann das Ganze zu einem gelbbraunen Brei. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol-Wasser erhielt man das Osazon in schönen gelbbraunen Blättchen vom Schmp. 117°.

Analyse. Angewandt: 0,1638 g.

Gef. CO_2 = 0,4660 g H_2O = 0,1173 g
C = 74,27 % H = 8,01 %
Ber. auf $C_{20}H_{26}N_4$ C = 74,47 % H = 8,13 %

Analyse. Angewandt: 0,1840 g.

Gef. CO_2 = 0,5012 g H_2O = 0,1314 g
C = 74,29 % H = 7,99 %

Weitere Reaktionen des Heptonylkarbinols.

1. In Berührung mit festem Alkali trat eine hohe Wärmebildung auf. Das Ketol färbte sich gelb, später braun und verharzte.

2. Mit Natriumbisulfit lieferte es eine feste Verbindung.

3. Beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung entstand ein schöner Silberspiegel.

4. Fuchsinschweflige Säure wurde unter Schütteln rotviolett gefärbt.

5. Eine alkalische Kupfersulfatlösung, sogar gewöhnliche Kupfersulfatlösung, wurde beim Erwärmen reduziert.

Versuche zur Konstitutionsbestimmung des Heptonylcarbinons.

a) Wasserabspaltungsversuche.

1. Mit verdünnter Schwefelsäure.

Sowohl das freie Ketol als auch sein Semikarbazon wurden 20 Minuten lang am Rückflußkühler mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt. Wasserdampf führte aus den Reaktionsgemischen in beiden Fällen unverändertes Keton über, was durch den Schmelzpunkt des Semikarbazons festgestellt werden konnte.

2. Mit Chlorzink.

1 g Ketol wurde mit der 3fachen Menge Chlorzink 10 Minuten lang auf 110° erhitzt. Schon bei ca. 100° färbte sich der Kolbeninhalt braun. Nach Beendigung der Operation erhielt man ein dickes, schwarzbraun gefärbtes Öl. Bei nachfolgender Wasserdampfdestillation ging ein wenig gelbes Öl über, alles andere war verharzt. Das gelbe Öl lieferte sofort ein Semikarbazon, das einmal aus Methylalkohol umkristallisiert bei 168° schmolz. Der Mischschmelzpunkt lag bei 170°. Von einer intramolekularen Wasserabspaltung konnte demnach keine Rede sein.

b) Reduktionsversuch.

3 g Ketol wurden mit der 6fachen Menge Natrium in absolut alkoholischer Lösung reduziert. Nach dem Abdestillieren des Alkohols im Vakuum wurde mit Wasserdampf destilliert. Es ging ein angenehm alkoholartig riechendes Öl über, das acht kohlenstoffatomiger Alkohol gewesen sein dürfte. Der Rückstand wurde mehrfach ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb eine harzige Masse zurück, die mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, kein Keton oder Aldehyd lieferte. Demzufolge war auch wohl kaum Glykol enstanden.

c) Oxydationsversuche.

1. Mit Chromsäure.

Eine kleine Probe wurde mit einer Auflösung von Chromsäureanhydrid in Wasser gelinde erwärmt. Es trat bald eine Grünfärbung ein und ein stechend aldehydartiger Geruch machte sich bemerkbar. Ein Diketon war also keineswegs entstanden, sondern vielmehr ein Aldehyd. Das zeugte dafür, daß die Hydroxylgruppe des Heptonylcarbinols primärer Natur war.

2. Mit alkalischer Kupfersulfatlösung.

1 Mol. über sein Semikarbazon gereinigtes Keton wurde mit einer Auflösung von 2 Mol. Kupfersulfat und 5 Mol. Kali in $1^1/_2$ Liter Wasser in einem kupfernen Gefäß zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 100° $1^1/_2$ Std. geschüttelt. Nach dem Erkalten wurde vom abgeschiedenen Kupfer abfiltriert und das Filtrat ausgeäthert. Der Ätherauszug hinterließ eine geringe Menge unveränderten Ketols. Nun wurde mit Salzsäure

angesäuert, wodurch eine Trübung entstand und sich gelb gefärbte Fettsäuren an der Oberfläche abschieden. Diese wurden ausgeäthert, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Es ging eine geringe Menge einer flüchtigen, unangenehm riechenden Säure über, die aber nicht zur Identifizierung ausreichte. Im Kolben war ein gelbbraun gefärbtes Öl zurückgeblieben, das sich beim Erkalten auf dem Boden des Gefäßes zu einer gelben Masse in Form eines Eidotters zusammenballte. Die gelbe, klebrige Masse wurde ausgeäthert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein gelbbraunes, klebriges, glasartiges Öl zurück. Eine Probe wurde in Eisessig gelöst und mit Semikarbazidazetat geschüttelt. Semikarbazonbildung rat nicht ein. Auch war das Öl auf keine Weise zum Erstarren zu bringen, sodaß eine nähere Identifizierug ausgeschlossen war.

Darstellung des Methylheptanondibromids.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!\rangle CH-CH_2-CH_2-CH_2-CO-CHBr_2$$

Das Dibromid wurde analog dem Monobromid dargestellt, nur mit dem Unterschied, daß hier auf 1 Mol. Keton 2 Mol. Brom angewandt wurden. Bei der Destillation unter vermindertem Druck ging zunächst Monobromid über, dann bei 130—132° unter 12 mm oder 139—141° unter 18 mm das Dibromid, danach höher bromierte Anteile. Das Dibromid ist ein gelbes, dickes Öl von süßlichem Geruch, das die Schleimhäute der Augen heftig angreift. Ausbeute aus 50 g Keton 61 g Dibromid.

Analyse. Angewandt: 0,1513 g.

Gef.	AgBr = 0,2004 g	Br = 56,47 %
Ber. auf $C_8H_{14}OBr_2$		Br = 56,00 %

a) Umsetzung des Dibromids mit 2 %iger Kalilauge.

Das Dibromid wurde mit der 1½fachen Menge 2 %iger Kalilauge solange geschüttelt, bis sich alles gelöst hatte und der stechende Geruch verschwunden war. Darauf wurde von etwas verharzter Substanz abfiltriert und das Filtrat ausgeäthert. Der Ätherauszug hinterließ eine geringe Menge eines gelb gefärbten Öls, das ammoniakalische Silberlösung unter Bildung eines Silberspiegels reduzierte und ein Semikarbazon lieferte, welches mit dem Heptonylcarbinolsemikarbazon identisch war. Die wäßrige Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, die abgeschiedenen gelbgefärbten Fettsäuren ausgeäthert, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdampf behandelt.

1. Wasserdampfflüchtige Säuren.

Die mit den Wasserdämpfen übergegangenen Anteile wurden mit Soda neutralisiert, die Lösung der Natriumsalze ausgeäthert, die Säuren durch Salzsäure in Freiheit gesetzt und nochmals mit Wasserdampf abgeblasen. Das Destillat wurde ausgeäthert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach mehrmaligem Destillieren im Vakuum erhielt man eine konstant siedende, schwach gefärbte, unangenehm riechende Fraktion.

Ausbeute: 40—50 %.

Konstanten: Sdp. $_{12}$ = 122—124°.

d_{20} = 0,938 n_D = 1,4511

M = Gef. 40,77 Ber. auf $C_8H_{14}O_2$ F = 40,24.

Analyse. Angewandt: 0,1481 g.

Gef.	CO_2 = 0,3670 g	H_2O = 0,1319 g
	C = 67,58 %	H = 9,96 %
Ber. auf $C_8H_{14}O_2$	C = 67,56 %	H = 9,94 %

Das Silbersalz.

Analyse. Angewandt: 0,2194 g.

Gef.	Ag = 0,0953 g	= 43,44 %
Ber. auf $C_8H_{13}O_2Ag$		Ag = 43,34 %

Gesamtanalyse. Angewandt: 0,1180 g.

Gef. CO_2 = 0,1664 g, H_2O = 0,0558 g, Ag = 0,0517 g
C = 38,46 %, H = 5,29 %, Ag = 43,81 %
Ber. auf $C_8H_{13}O_2Ag$
C = 38,56 %, H = 5,26 %, Ag = 43,34 %

Das Amid.

Es wurde nach der Phosphortrichloridmethode dargestellt und kristallisierte aus Methylalkohol-Wasser in glimmerartigen Blättchen, die bei 153° schmolzen.

Analyse. Angewandt: 0,1021 g.

Gef.	CO_2 = 0,2542 g	H_2O = 0,0983 g
	C = 67,90 %	H = 10,77 %
Ber. auf $C_8H_{15}ON$	C = 68,02 %	H = 10,72 %

Bromierungsversuch der Säure.

1 g Säure wurde nach den Angaben Fittigs[1]) in Schwefelkohlenstofflösung bromiert. Das Brom wurde zwar verbraucht, aber ein festes Dibromid konnte nicht isoliert werden.

Laktonisierungsversuch der Säure.

2 g Säure wurden nach der Fittigschen Methode mit Schwefelsäure gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde dann mit Wasserdampf übgergetrieben, das Destillat mit Soda neutralisiert, um unveränderte Säure zu entfernen, und ausgeäthert. Der Ätherauszug hinterließ eine geringe Menge eines gelben, angenehm riechenden, ziemlich wasserlöslichen, neutralen Öles, das Lakton gewesen sein dürfte.

Reduktion der Säure zur Isoctylsäure.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!\rangle CH—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CHOH$$

20 g Säure wurden mit einer verdünnten Sodalösung neutralisiert und dann nach Skita reduziert. Die Absorption des Wasserstoffs verlief verhältnismäßig langsam. Nachdem keine Aufnahme von Wasserstoff mehr zu beobachten war, wurde vom Palladium abfiltriert, die Säure durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, mit Wasserdampf destilliert, das Destillat ausgeäthert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach 2maligem

1) l. c.

Destillieren wurde die gesättigte Säure als farblose unangenehm riechende Flüssigkeit rein erhalten.

Konstanten: Sdp. = 231—233°.

d_{20} = 0,907

n_D = 1,4251

M = gef. 40,60 ber. für $C_8H_{16}O_2$ = 40,63

Das Silbersalz.

Analyse. Angewandt: 0,2358 g.

Gef.	0,1014 g	Ag = 43,01 %
Ber. auf $C_8H_{15}O_2Ag$		Ag = 42,98 %

Das Amid.

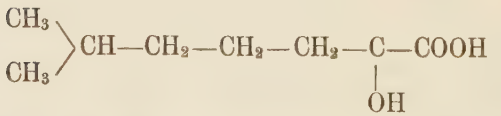
Das nach der Phosphortrichloridmethode hergestellte Amid kristallisierte aus Methylalkohol in langen Nadeln, aus Methylalkohol-Wasser in farblosen Blättchen, die bei 113° schmolzen.

Analyse. Angewandt: 0,1658 g.

Gef.	CO_2 = 0,4070 g	H_2O = 0,1791 g
	C = 66,95 %	H = 12,08 %
Ber. auf $C_8H_{17}ON$	C = 67,06 %	H = 11,98 %

2. Nichtwasserdampfflüchtige Säuren.

Darstellung der α-Oxyisoctylsäure.



Der Wasserdampfdestillationsrückstand wurde mehrfach ausgeäthert, der Äther abdestilliert und der Rück-

stand mit Barytwasser gekocht. Ein Teil ging in Lösung ein anderer setzte sich beim Erkalten als dicke braune Masse am Boden des Gefäßes ab. Die wäßrige Lösung wurde abgegossen, filtriert, mit Salzsäure angesäuert und die entstandene Fettsäure ausgeäthert. Die braune Masse wurde mehrfach mit Äther gewaschen und der Äther dekantiert. Dadurch bildete sich ein weißes Bariumsalz, das mit Salzsäure zerlegt wurde. Die freigewordene Säure wurde darauf ausgeäthert, die ätherische Lösung mit der oben erwähnten vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Die Oxysäure wurde als eine braune, gelbgefärbte Masse erhalten, die im evakuierten Schwefelsäureexsikkator allmählich erstarrte. Sie wurde darauf in heißem Ligroin gelöst und stehen gelassen. Sie schied sich alsbald in weißen, filzigen Nadeln ab, die nach weiterem Umkristallisieren bei 56° schmolzen.

Analyse:

Gef.	CO_2 = 0,3111 g	H_2O = 0,1223 g
	C = 60,18 %	H = 9,70 %
Ber. auf $C_8H_{15}O_3$	C = 60,33 %	H = 9,50 %

Das Silbersalz.

Es wurde auf die übliche Weise bereitet, jedoch mußte man in konzentrierter Lösung arbeiten, da das Salz ziemlich löslich war.

Analyse. Angewandt: 0,2256 g.

Gef.	0,9140 g	Ag = 40,52 %
Ber. auf $C_8H_{14}O_3Ag$		Ag = 40,57 %

Reaktionen der α-Oxyisoctylsäure.

Eine Probe der Säure wurde mit Schwefelsäure 1 : 1 gekocht und das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf destilliert. Es ging ein gelb gefärbtes, aldehydartig riechendes Öl über, das amoniakalische Silberlösung unter Bildung eines Silberspiegels reduzierte.

Ein Mol. = 0,5 g Silbersalz wurde mit 1 Mol. Jod in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade 10 Minuten lang digeriert. Darauf wurde mit Wasser verdünnt, vom abgeschiedenen Silberjodid abfiltriert, das überschüssige Jod durch ein paar Tropfen schwefliger Säure entfernt und die ätherische Lösung mit wenig Soda und Wasser gewaschen. Der Äther hinterließ eine kleine Menge eines gelb gefärbten, aldehydartig riechenden Öls, das die bekannte Silberreaktion zeigte.

b) Umsetzung des Dibromids mit überschüssigem Natriummethylat.

Zu der $1^1/_2$fachen Menge Natriummethylat in Methylalkohol wurde 1 Mol. Dibromid allmählich eingetragen, worauf unter sofortiger Natriumbromidabscheidung eine heftige Reaktion eintrat. Dann wurde noch ca. 1 Std. auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde vom NaBr abfiltriert, der Methylalkohol abdestilliert, das noch ausgeschiedene NaBr durch Zusatz von Wasser aufgelöst und mit Wasserdampf destilliert. Es ging ein önantholartig riechendes Öl über, auf das ich später noch näher eingehen werde. Aus dem Wasserdampfdestillationsrückstand konnte eine wasserdampfflüchtige, ungesättigte Fettsäure isoliert werden, deren Amid

bei 153° schmolz und sich vollkommen mit dem oben erwähnten Amid unter a) identisch verhielt.

c) Umsetzung des Dibromids mit der berechneten Menge Natriummethylat.

Man verfuhr genau so wie unter b) angegeben. Es konnten auch hier wieder ein neutrales Öl und eine Fettsäure isoliert werden, allerdings in umgekehrten Mengenverhältnissen. Während unter b) vorwiegend Fettsäure entstanden war, überwog in diesem Falle die Menge des neutralen Produktes. Da beide bromhaltig waren, wurden sie bis zur vollkommenen Entbromung mit verdünnter Essigsäure und Zinkstaub gekocht. Die regenerierte Fettsäure lieferte wieder das bekannte bei 153° schmelzende Amid.

Das neutrale Öl war gelb gefärbt, roch önantholartig und siedete inkonstant. Es reduzierte ammoniakalische Silberlösung unter Bildung eines Silberspiegels, gab mit Bisulfit eine feste Verbindung und mit Semikarbazidacetat energisch geschüttelt, ein schlammiges Semikarbazon. Jedoch konnten aus diesen Derivaten keine einwandfreien Körper isoliert werden. Infolgedessen wurde das Öl mit überschüssiger konzentrierter Kalilauge verseift. Aus der Reaktionsmasse konnte wieder die bekannte Wasserdampfflüchtige, unangenehm riechende Fettsäure isoliert werden.

Das Silbersalz.

Analyse. Angewandt: 0,2044 g.

Gef. Ag = 0,0881 g Ag = 43,11 %
Ber. auf $C_8H_{13}O_2Ag$ Ag = 43,34 %

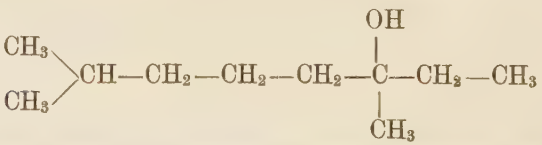
Das Amid.

Es wurde aus Methylalkohol-Wasser als glimmerartige Blättchen erhalten, die wieder bei 153° schmolzen. Nach der Reduktion nach Skita in methylalkoholischer Lösung lag der Schmelzpunkt bei 113°. Es war also vollkommen identisch mit dem Isoctylsäureamid auf S. 72.

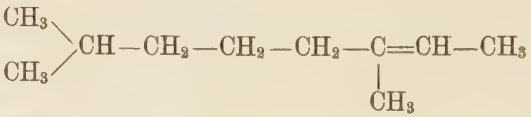
Zusammenfassung.

Sowohl das γ-Methylheptenon [1]) bez. -heptanon als auch das durch eigenartige Umwandlung aus ihm erhaltene Isomethylheptenon bez. -heptanon sind infolge ihrer Ketogruppe zum Aufbau kohlenstoffreicherer Verbindungen gut geeignet.

Methylheptanon lieferte mit Jodmagnesiumäthyl in Umsetzung gebracht Tetrahydrolinalool



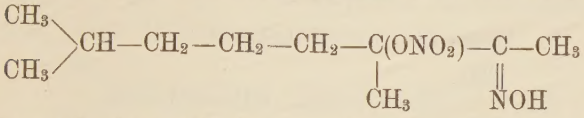
welches mittels Zinkchlorid Wasser abspaltete, wodurch das 2,6-Dimethylocten-6-7



1) Harries & Weil B. **37**, S. 845 (1904). Barbier Bull. [3] **19**, S. 827 (1898) und [3] **21**, S. 348 (1899). Sand & Singer B. **35**, S. 3184 (1902). Rupe & Schlochoff B. **38**, S. 1500 (1905). Auwers & Moosbrugger A. **387**, S. 182 ff. (1912). Enklaar, Rec. **27**, S. 415 (1908).

entstand, dessen Konstitution dadurch einwandfrei festgelegt wurde, daß bei seinem oxydativen Abbau mit Kaliumpermanganat u. a. Methylheptanon auftrat.

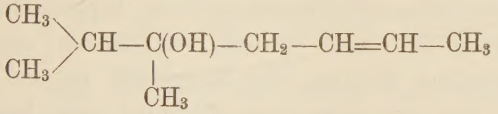
Dieser Kohlenwasserstoff lieferte zwar ein Nitrosat



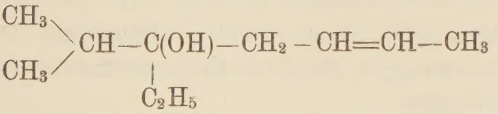
welches sich aber nicht in normaler Weise zu einem ungesättigten Keton umwandeln ließ.

Das Isomethylheptenon bezw. -tanon ließ sich durch Behandeln mit Grignard-Reagens in folgende tertiären Alkohole überführen:

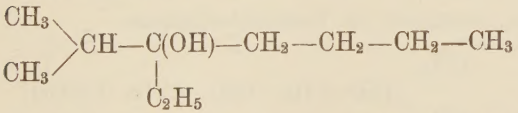
1. Dimethyl-2,3-Hepten-5-ol-3.



2. Methyl-2-Äthyl-3-Hepten-5-ol-3.

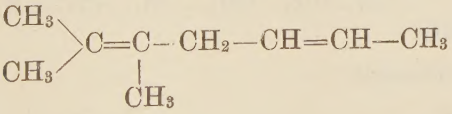


3. Methyl-2-Äthyl-3-Heptanol-3.

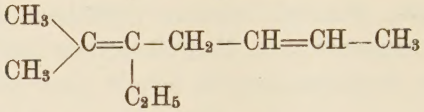


die mittels Zinkchlorid leicht Wasser abgaben und Kohlenwasserstoffe lieferten, deren Konstitutionsformeln, nach ihren Nitrosochloriden zu urteilen, folgende sein dürften:

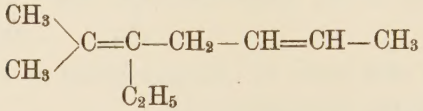
1. Dimethyl-2,3-Heptadien-2,5.



2. Methyl-2-Äthyl-3-Heptadien-2,5.



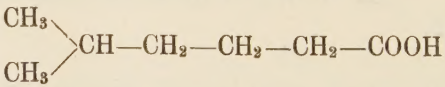
3. Methyl-2-Äthyl-3-Hepten-2.



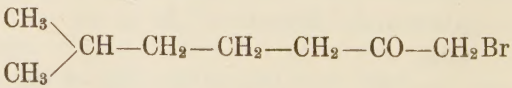
Während die neun bezw. zehn Kohlenstoffatome enthaltenen Abkömmlinge des Methylheptanons in ihrem Bau sowie in ihren Geruchseigenschaften der Geraniol- und Linaloolreihe ähneln, verhalten sich die isomeren Derivate des Isomethylheptenons bezw. -heptanons, besonders in Bezug auf ihren Geruch, vollkommen anders. Die verschiedene Stellung des Sauerstoffs in den Ketonen macht sich also nach dieser Richtung recht bemerkbar.

Das Methylheptanon gestattet auch durch Behandeln mit Brom und Alkali glatte Umformungen zu kohlenstoffärmeren bezw. gleichviel Kohlenstoffatome enthaltenen Verbindungen.

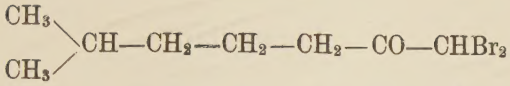
Durch Einwirken von Natriumhypobromit auf das Keton entstand die Isoamylessigsäure.



Bei der Umsetzung des Methylheptanons mit Brom konnten ein Monobromid

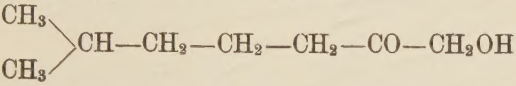


und ein Dibromid



isoliert werden.

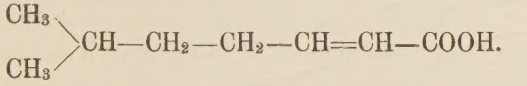
Ersteres ließ sich sowohl durch Natriummethylat als auch durch Kalilauge in Heptonylcarbinol



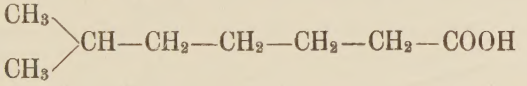
unformen, dessen Semikarbazon, Oxim und Osazon gut kristallisierende Derivate darstellten.

Letzteres lieferte durch Schütteln mit Kalilauge:

1. ein Gemisch von Isoctylensäuren, dessen Hauptbestandteil α-, β-Isoctylensäure

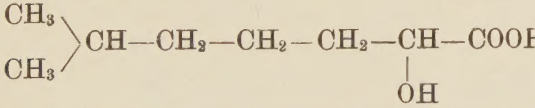


vorstellte. Das Gemisch der Säuren ließ sich nach Skita zur Isoctylsäure



reduzieren.

2. die α-Oxyisoctylsäure



Durch Behandeln des Dibromids mit Natriummethylat entstand neben der eben erwähnten α-, β-Isoctylensäure ein neutrales Produkt, das durch verseifen mit Kalilauge ebenfalls hauptsächlich in α-, β-Isoctylensäure überging.

Lebenslauf.

Ich, Heinrich Gröppel, evang. Konfession, wurde am 6. Februar 1889 als Sohn des Kaufmanns P. H. Gröppel in Ummeln b. Bielefeld geboren. Nach erhaltenem Elementarunterricht besuchte ich während der Jahre 1900—1909 die Oberrealschule in Bielefeld, die ich dann mit dem Reifezeugnis verließ. Ich diente darauf als Einjährig-Freiwilliger beim Inf.-Regt. Nr. 160, Bonn, wo ich gleichzeitig als Student der Chemie immatrikuliert war. Von 1910—11 war ich als Volontär bei den Mühlenwerken von Ernst Malzfeldt, Sarstedt, tätig, um den kaufmännischen Betrieb eines größeren industriellen Unternehmens kennen zu lernen. Im Sommer 1911 nahm ich mein Chemiestudium an der Universität Leipzig wieder auf, wo ich dann beide Verbandsexamina ablegte. Oktober 1913 setzte ich meine Studien in Göttingen fort und bestand hier das Rigorosum am 2. August 1914.

Ich habe die Vorlesungen und Praktika folgender Herren besucht:

in Bonn: Kippenberger, Rimbach,

in Leipzig: Fischer, Hantzsch, Le Blanc, Pfeffer, Rassow, Reddelien, Rinne, Schaefer, Schaum, Stobbe, Wiener,

in Göttingen: Borsche, Kötz, Sielisch, Tammann, Wallach, Zsigmondy.

Allen meinen verehrten Lehrern bin ich zu stetem Danke verpflichtet.